

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-  
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 26  
Der ganzen Reihe 418. Band

Kuratorium:

W. Gerlach	F. Paschen	M. Planck
R. Pohl	A. Sommerfeld	M. Wien

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.  
M. PLANCK, Berlin

Mit 358 Abbildungen im Text



I 9 3 6

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH



# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 26 • HEFT 1 • MAI 1936

## *Bestimmung der Atomabstände in den Thallium- und Tellurhalogeniden durch Elektronenbeugung<sup>\*)</sup>*

Von **Walter Grether**

(Mit 12 Figuren)

### 1. Einleitung

Für die Bestimmung der Kernabstände aus den Bandenspektren besteht bei mehratomigen schweren Molekülen die Schwierigkeit daß die Rotationsstruktur der Banden nicht mehr aufgelöst werden kann. Dagegen ist es möglich die Bestimmung mit Hilfe von Elektronenstrahlinterferenzen auszuführen, wenn man die Elektronen durch einen feinen Dampfstrahl der betreffenden Substanz gehen läßt. Der normalen Elektronenstrahlapparat muß zu diesem Zwecke eine besondere Vorrichtung für die Erzeugung des Dampfstrahles eingebaut werden, was je nach der Verdampfbarkeit der zu untersuchenden Substanzen Schwierigkeiten machen kann.

### 2. Die Verdampfungsapparatur

Zu den Versuchen wurde eine Elektronenbeugungsapparatur der Firma „Seemann-Laboratorium in Freiburg“, wie sie von H. Seemann in der Ztschr. f. Phys. <sup>1)</sup> beschrieben wurde, verwendet. In Fig. 1 ist das Schema der Apparatur wiedergegeben, die Teile 4 und 5 stellen die Verdampfungs- und die Ausfriervorrichtung dar. Es hatte sich durch Vorversuche als unmöglich erwiesen, den Ofen bei den hohen Temperaturen mit einem verschließbaren Ventil zu versehen, das den Dampfstrahl nur während der Belichtungszeit hätte ausströmen lassen. Es wurde daher ein offener Ofen verwendet, der die Bedingung erfüllte, daß er außer der Düse keine weiteren Undichtigkeitsstellen hatte. Aus einem schwer schmelzbaren

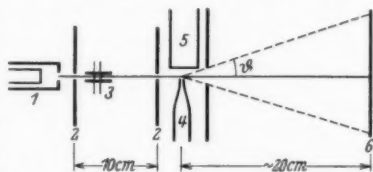


Fig. 1. 1 Glühkathode, über einen Transformator aus dem Netz geheizt; 2 wassergekühlte, geerdete Anode mit zwei Blenden von je 0,1 mm  $\phi$ ; 3 mechanischer, um 90° drehbarer Elektronenstrahlverschluss; 4 Verdampfungsapparatur; 5 Kondensationsgefäß; 6 Kamera mit Leuchtschirm und 4 Kassetten

<sup>\*)</sup> Freiburger Dissertation.

Glasrohr läßt sich ein derartiger Ofen ohne große Mühe schnell und billig herstellen. Man läßt dazu das Glasrohr im Gebläse in der Mitte so zusammenfallen, daß es ganz geschlossen ist, füllt nach dem Erkalten den zu untersuchenden Stoff in die eine Hälfte der

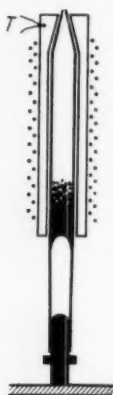


Fig. 2

Röhre ein, und zieht diese dann in genügender Entfernung von ihrer Füllung zu einer feinen Kapillaren aus. Die andere Hälfte diente zur Halterung des Ofens; man erreichte so gleichzeitig eine gute Wärmeisolation, die wegen der Gummidichtungen notwendig war (Fig. 2). Zur Heizung wurde dem Glasrohr ein Kupferrohr übergeschoben, das mit einer, zur Vermeidung von Magnetfeldern, bifilar gewickelten Cekasdrahtwicklung versehen war. Ein Thermoelement  $T$  diente zur Temperaturbeobachtung. Man mußte nämlich die Temperatur so regulieren können, daß ein genügend hoher Dampfdruck erreicht wurde, aber doch kein zu hoher. Bei einem zu geringen Dampfdruck wird der Dampfstrahl zu schwach, die Intensität der gestreuten Elektronenstrahlung zu klein. Man erhält dann bei normaler Belichtung nur 1—2 Ringe. Sucht man durch längere

Belichtungszeiten mehr Ringe zu erhalten, so stört die Streustrahlung, die von dem Blendensystem herrührt, und macht die Aufnahmen unbrauchbar. Dazu kommt noch, daß die erhaltenen Ringe nicht so scharf sind wie bei höheren Dampfdrücken. Offenbar ändert sich die Form des Dampfstrahles mit der Geschwindigkeit etwa in der durch Fig. 3 angedeuteten Weise<sup>2)</sup>, er verbreitert sich wenn die Ausströmungsgeschwindigkeit kleiner wird, und infolgedessen werden die Interferenzringe verwaschener. Andererseits darf man

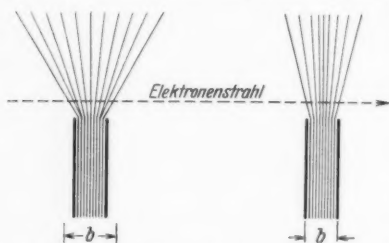


Fig. 3. Mutmaßliche Dampfverteilung bei kleinerem größerem

Dampfdruck  
b: Raum der zu Elektroneninterferenzen  
Anlaß gibt

aber den Dampfdruck auch nicht zu hoch nehmen, denn dann besteht die Gefahr, daß die Kondensation des Dampfes nicht rasch genug erfolgt und die Moleküle sich in den ganzen Raum zerstreuen, wodurch die Ringe verschlechtert werden. Das Vakuum kann bei ungenügender Kondensation des Dampfes sogar so schlecht werden, daß eine regelrechte Glimmentladung einsetzt, und der Entladungs-



strom auf etwa 20—30 mA ansteigt. Für einen so großen Strom reicht aber die Kapazität der weiter unten (in 4.) beschriebenen Hochspannungsanlage, nicht aus, die Spannung bekommt periodische Schwankungen von 8—10% und die Interferenzringe werden vollkommen verwaschen. Die Kondensation des Dampfes erfolgte an einem etwa 1 cm über der Düse angebrachten Ausfriergefäß, welches mit fester Kohlensäure (Trockeneis) oder mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

### 3. Ausführung der Versuche

Die Glühkathode wurde mit den an ihr angebrachten isolierten Justierschrauben so eingestellt, daß ein möglichst intensives Strahlenbündel auf den Leuchtschirm traf. Darauf wurde die Verdampfungsdüse durch Pressen der Gummidichtungen so verschoben, daß der Elektronenstrahl möglichst dicht über sie hinwegging, aber ohne sie zu streifen. Man konnte die richtige Stellung an dem Schattenbild auf dem Fluoreszenzschirm leicht erkennen. Streifte der Strahl die Düse, so erteilte er ihr eine Ladung und wurde in unberechenbarer Weise abgelenkt. Sobald alles gut justiert war, wurde die Heizung eingeschaltet. Nach einiger Zeit zeigten sich auf dem Leuchtschirm verwaschene Ringe, die allmählich schärfer wurden. Wenn sie genügend scharf geworden waren, so wurde der Strahl durch vorschalten des in Fig. 1 angedeuteten Elektronenstrahlverschlusses (3) unterbrochen, und eine photographische Platte wurde vorgeklappt. Darauf wurde der Elektronenstrahl, im allgemeinen für  $\frac{1}{2}$ —2 Sek., wieder freigegeben. In einigen extremen Fällen wurde bis zu 15 Sek. belichtet. Während der Belichtung mußten sowohl die Spannung als auch die Elektronenemission möglichst konstant sein. Nach Beendigung der Belichtung wurde die Platte entfernt, die Beugungsringe wurden auf dem Leuchtschirm kontrolliert, und eine zweite, dritte und vierte Aufnahme gemacht. Da die Kamera nur 4 Kassetten enthielt, mußte nun die Apparatur geöffnet werden, obwohl die Füllung des Ofens, die etwa  $\frac{1}{2}$ —1 g Substanz betrug, es erlaubt hätte, noch mehr Aufnahmen zu machen. Auf dem Leuchtschirm konnte man die Ringe oft 5 Min. und noch länger tadellos beobachten.

### 4. Spannungsmessung

Die benützte Hochspannungsanlage (Fig. 4) hatte eine Zweiweggleichrichtung, die Kapazität des Kondensators betrug 0,05  $\mu$ F. Daraus berechnet sich für die Frequenz 50 sec<sup>-1</sup> des Wechselstromes bei einer Spannung von 50 kV und bei einer Stromentnahme von 1 mA eine Welligkeit von 0,4%.

Um die Wellenlänge der benützten Elektronenstrahlung zu bestimmen, wurde einfach die Primärspannung  $V_{\text{prim.}}$  gemessen; denn zu einem bestimmten Wert  $V_{\text{prim.}}$  gehört bei nicht zu großer Stromentnahme auch ein bestimmter Wert der die Elektronen beschleunigenden Spannung  $V$  und demnach eine bestimmte Elektronenwellenlänge  $\lambda$ . Diese wurde mit Hilfe von Elektroneninterferenzen an Goldfolien ermittelt. Da Gold regulär kristallisiert, so gilt für den Bragg'schen Winkel  $\vartheta$  die Gleichung:

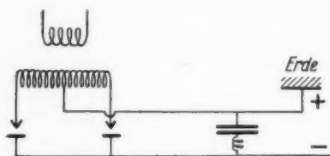


Fig. 4

$$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2d}$$

wo  $h, k, l$  die Millerschen Indizes der Kristallflächen,  $d$  die Kantenlänge des Fundamentalkwürfels,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronenstrahlung bedeuten. Für Gold ist  $d$  bekannt:  $d = 4,064$  AE. Es ist demnach:

$$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{8,128}$$

In Tab. 1 ist als Beispiel eine Aufnahme mit der Primärspannung 202 Volt wiedergegeben. In Spalte 1 sind die Millerschen Indizes

Tabelle 1  
Elektroneninterferenzen an Gold

Miller Indizes	$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ berechnet	$\sin \vartheta/2$ beobachtet	$\lambda_{202}$ AE
111	0,2135	0,01095	0,0513
200	246	126	512
220	348	178	513
311	408	208	510
222	427	219	513
400	492	255	518
331	537	276	514
420	551	282	512
422	604	310	513
333/511	640	328	513
440	696	356	512
531	729	375	514
620	779	399	513
622	817	420	514
711/551	881	452	513
642	922	472	512
553/731	946	486	513
			0,0513

$h, k, l$  der Kristallflächen aufgeführt, in Spalte 2 die daraus nach unserer Formel berechneten Werte  $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ , in Spalte 3 die gemessenen Werte von  $\sin \vartheta/2$  und in Spalte 4 die durch Division der Zahlen in 3 und 2 gefundenen Wellenlängenwerte  $\lambda$ .

Tabelle 2

$V_{\text{prim.}}$ Volt	$\lambda$ ÅE	$V_{\text{sec.}}$ kV	$V_{\text{prim.}}$ Volt	$\lambda$ ÅE	$V_{\text{sec.}}$ kV
202	0,0513	51,5	170	583	43,0
200	517		170	574	
200	518		160	605	
200	518		150	632	37,8
200	522		150	626	
190	543	48,5	140	654	
190	540		100	787	35,0
180	560	46,0			24,0

In Tab. 2 sind die sämtlichen auf diese Weise ermittelten Eichwerte aufgeführt. In Spalte 1 ist die Primärspannung  $V_{\text{prim.}}$  angegeben, in Spalte 2 die dazugehörige Wellenlänge  $\lambda$ . In Spalte 3 ist zur besseren Orientierung auch noch der Wert der die Elektronen beschleunigenden Spannung hinzugefügt, sie wurde aus der Gleichung:

$$\lambda = \frac{12,210}{\sqrt{V}} \frac{1}{\sqrt{1 + 9,78 \cdot 10^{-7} \cdot V}}; V = 5,11 \left( \sqrt{1 + \frac{5,86}{10^4 \lambda^2}} - 1 \right) \cdot 10^5$$

berechnet, wo  $V$  in Volt und  $\lambda$  in ÅE anzugeben sind.

### 5. Die Vermessung der Beugungsringe

Die Vermessung der Aufnahmen, von denen die Figg. 5—10 einige Beispiele wiedergeben, war insofern schwierig, als der Unterschied in der Schwärzung der inneren und äußeren Ringe so groß war, daß man mit einem Photometer kaum arbeiten konnte. Außerdem waren die Filme, wie man auch an den Figuren sieht, zumeist fleckig. Dies rührte davon her, daß sich auf etlichen Filmen Spuren der verdampften Substanz niedergeschlagen hatten. In anderen Fällen schien durch Zersetzung freies Halogen entstanden zu sein, welches dann die Platten stellenweise stärker aktivierte. Die Vermessung wurde deswegen visuell ausgeführt. An dem Film wurde mittels Schraubentriebes ein Meßschlitten vorbeigeführt, der als Marken an einem Rahmen zwei Fäden von 0,03 mm Durchmesser im Abstand von 6 mm übereinander trug, die man dann als Tangenten parallaxenfrei auf die zu vermessenden Schwärzungsmaxima

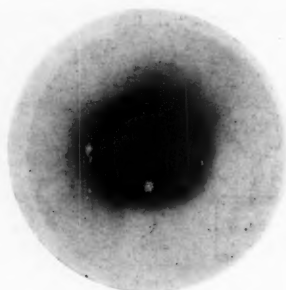


Fig. 5. TlCl  
 $\lambda = 0,0540 \text{ \AA}$  ( $V \sim 48,5 \text{ kV}$ )

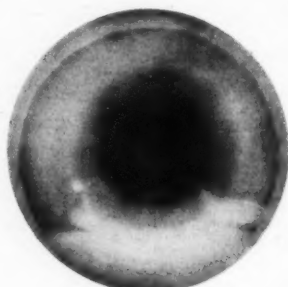


Fig. 6. TlBr  
 $\lambda = 0,0550 \text{ \AA}$  ( $V \sim 47,5 \text{ kV}$ )

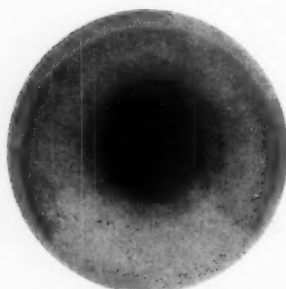


Fig. 7. TlJ  
 $\lambda = 0,0542 \text{ \AA}$  ( $V \sim 48,4 \text{ kV}$ )



Fig. 8. TeCl<sub>2</sub>  
 $\lambda = 0,0519 \text{ \AA}$  ( $V \sim 51,5 \text{ kV}$ )

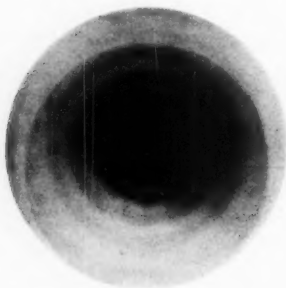


Fig. 9. TeBr<sub>2</sub>  
 $\lambda = 0,0519 \text{ \AA}$  ( $V \sim 51,5 \text{ kV}$ )

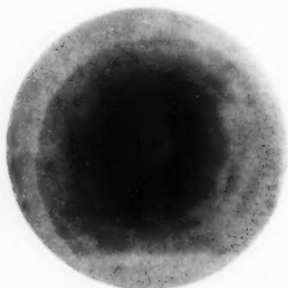


Fig. 10. J<sub>2</sub>  
 $\lambda = 0,0519 \text{ \AA}$  ( $V \sim 51,5 \text{ kV}$ )

bzw. Ringränder einstellte. Die Verschiebung des Schlittens konnte an einem Millimetermaßstab mit Nonius auf 0,1 mm genau abgelesen werden. Jeder Film wurde in zwei ungefähr senkrecht aufeinander

stehenden Richtungen, je etwa 10mal, durchgemessen. Die Ungenauigkeit der für einen Film gefundenen Ringdurchmesser beträgt für jeden Ring etwa 0,2 mm.

#### 6. Auswertung der Messungen, Theorie

Nach P. Debye und R. Wierl<sup>3)</sup> läßt sich die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen nach folgender Formel berechnen:

$$I = k \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}},$$

$k$  eine Konstante,

$$x_{ij} = 4\pi l_{ij} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda},$$

$l_{ij}$  der Abstand der Atome  $i$  und  $j$  in ÅE,

$$\psi_i = \frac{Z_i - F_i}{\left(\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}\right)^2},$$

$Z_i$  die Ordnungszahl des  $i$ -ten Atomes,

$F_i$  der Atomfaktor des  $i$ -ten Atomes für Röntgenstrahlen.

Für zweiatomige Moleküle, wie die Thalliumhalogenide, lautet die Formel, wenn man den Abstand der beiden Atome mit  $l$  bezeichnet:

$$(I) \quad I = k \left[ (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \left( 2\psi_1\psi_2 \frac{\sin x}{x} \right) \right]; \quad x = 4\pi l \cdot \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}.$$

Bei Molekülen aus drei Atomen, von denen zwei gleich sind, wie in den Tellurdihalogeniden, müssen wir unterscheiden, ob das Atom gewinkelt oder gestreckt ist. Der Winkel zwischen den beiden Schenkeln heiße  $\alpha$ , wir setzen:  $2 \sin \frac{\alpha}{2} = a$ . Im Fall des gestreckten Moleküls ist  $\alpha = \pi$ , also  $a = 2$ . Der Abstand des mittleren Atoms von einem Endatom sei  $l$ , dann ist der Abstand der beiden Endatome voneinander  $a \cdot l$ , im Fall des gestreckten Moleküls  $2 \cdot l$ . Die Formel lautet nun:

$$(IIa) \quad I = k \left[ (\psi_1^2 + 2\psi_2^2) + \left( 4\psi_1\psi_2 \cdot \frac{\sin x}{x} + 2\psi_2^2 \frac{\sin ax}{ax} \right) \right]$$

$$(IIb) \quad I = k \left[ (\psi_1^2 + 2\psi_2^2) + \left( 4\psi_1\psi_2 \cdot \frac{\sin x}{x} + 2\psi_2^2 \frac{\sin 2x}{2x} \right) \right].$$

$$x = 4\pi l \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}.$$

Betrachtet man die durch diese Formeln wiedergegebene Intensitätsverteilung, so findet man einen sehr steilen Abfall (vgl. Fig. 11), der

eigentlich keine ausgeprägten Extremwerte besitzt. Die objektive Registrierung der gestreuten Intensität mit einem Photometer ergibt ebenfalls keine ausgeprägten Maxima. Betrachtet man dagegen eine Beugungsaufnahme direkt, indem man sie gegen eine gleichmäßig beleuchtete Mattglasscheibe hält, so erkennt man ganz deutlich helle und dunkle Ringe, wie wir sie auch in den Figg. 5—10 sehen. L. Pauling und L. O. Brockway<sup>5)</sup> erforschten den Zusammenhang zwischen der Empfindung des Auges und der wirklichen Intensität. Sie gaben für den scheinbaren Widerspruch zwischen beiden folgende Erklärung: Unser Auge empfindet nicht die Schwärzung an sich, sondern nur die Schwärzungsunterschiede. Man kann nun die gesamte Intensität:

$$I = k \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$

in zwei Teile zerlegen:

$$I = I_1 + I_2,$$

$$I_1 = k \sum_i \psi_i^2,$$

$$I_2 = k \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}, \quad i \neq j;$$

Der Summand  $I_1$  verläuft monoton,  $I_2$  dagegen schwankt regelmäßig zwischen positiven und negativen Werten hin und her. Das Auge empfindet nun da, wo  $I_2$  negativ ist, einen hellen Ring, wo  $I_2$  positiv ist, einen dunklen Ring; und zwar ist für die Intensität der Hell- oder Dunkelempfindung das Verhältnis  $I_2/I_1$  maßgebend. Wo die Funktion  $I_2/I_1$  ein Maximum hat, empfindet man das Maximum der Schwärzung. Bei Verbindungen, deren Atome sich in den Ordnungszahlen nicht zu sehr unterscheiden, kann man auch einfach die Maxima von  $I_2$  nehmen.

Besonders einfach wird die Rechnung bei zweiatomigen Verbindungen, wenn man nicht die Maxima der Schwärzung, sondern die Grenzen zwischen den hellen und dunklen Ringen beobachtet. Diese liegen an den Stellen, an welchen  $I_2$  gleich Null wird, also dort, wo  $\sin x = 0$  ist. Es ist dann

$$x = 4\pi l \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = k\pi$$

$$l = \frac{k \cdot \pi}{4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}}$$

wo  $k$  eine beliebige ganze Zahl ist.

## 7. Auswertung der Messung, Rechnung

Die  $\psi$ -Größen lassen sich nach Thomas<sup>4)</sup> aus den für Cs bekannten Werten als Funktionen der Variablen  $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = \xi$  herleiten. Sei der Wert des Atomformfaktors des Caesiums für einen Wert  $\xi'$  der Variablen gleich  $F_{Cs}(\xi')$ , so ist damit der Wert des Faktors  $F_A$  für irgendein Element  $A$  mit nicht zu kleiner Ordnungszahl für den Wert der Variablen  $\xi = \left(\frac{Z_A}{55}\right)^{1/2} \cdot \xi'$  gegeben, wo  $Z_A$  die Ordnungszahl des Elementes  $A$  bedeutet, und 55 die des Caesiums ist. Es ist nämlich einfach:

$$F_A(\xi) = \frac{Z_A}{55} \cdot F_{Cs}(\xi').$$

Aus den bekannten Werten des Caesiums läßt sich so der Formfaktor  $F_A$  für jedes beliebige Element  $A$  als Funktion der Größe  $\xi = \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$  herleiten. Die Größe  $\psi_A$  ergibt sich dann aus der Gleichung

$$\psi_A = \frac{Z_A - F_A(\xi)}{\xi^2}$$

ebenfalls als Funktion der Variablen  $\xi$ . In der folgenden Tab. 3 sind die so berechneten Größen  $\psi$  für die hier in Betracht kommenden Atome als Funktionen von  $\xi$  aufgeführt.

Tabelle 3

$\xi =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\psi_{Cl} = 240$	133	83,5	57	41	31	24,3	19,6	16,1	13,3	
$\psi_{Br} = 343$	212	144	100	73,2	55,7	44,9	36,5	30,2	25,5	
$\psi_J = 440$	278	191	138	103	79,1	62,7	51,8	43,4	36,8	
$\psi_{Te} = 442$	267	186,5	135	101	77,5	62,2	51,2	42,7	36,4	
$\psi_{Ti} = 535$	350	246	185	143	111	89,1	73,3	61,6	52,6	

Um aber die Intensität  $I$  zu berechnen, müssen wir die  $\psi$  als Funktionen einer andern Variablen  $x$  haben:  $x = p\xi$ , wo  $p = 4\pi l$ . Den Faktor  $p$  müssen wir zunächst irgendwie bestimmen.

Bei den zweiatomigen Molekülen  $TiCl$ ,  $TiBr$  und  $TiJ$  bekommt man  $p$  oder  $l$  aus den Messungen der Grenzen zwischen hellen und dunklen Ringen. Für diese ist  $x = \pi, 2\pi, \dots, n\pi$ . Die dazu gehörenden  $\xi$ -Werte ergeben sich aus den Messungen.

In den Tabellen 4, 5, 6 sind alle gefundenen Zahlen für die drei Moleküle aufgeführt.

Tabelle 4  
TiCl, 11 vermessene Aufnahmen

$\xi$ Randwerte	0,194	0,296	0,393	0,496	0,694
$x$ Nullstellen	6,28	9,42	12,56	15,70	21,98
$l$	2,58	2,53	2,54	2,52	2,52

Mittel:  $l = 2,54 \text{ \AA}$ .

Tabelle 5  
TiBr, 8 vermessene Aufnahmen

$\xi$ Randwerte	0,190	0,279	0,377	0,464	0,653	0,836
$x$ Nullstellen	6,28	9,42	12,56	15,70	21,98	28,26
$l$	2,63	2,68	2,65	2,69	2,68	2,69

Mittel:  $l = 2,67 \text{ \AA}$ .

Tabelle 6  
TiJ, 8 vermessene Aufnahmen

$\xi$ Randwerte	0,172	0,261	0,346	0,441	0,528	0,622	0,800
$x$ Nullstellen	6,28	9,42	12,56	15,70	18,84	21,98	28,26
$l$	2,90	2,87	2,88	2,83	2,84	2,81	2,81

Mittel:  $l = 2,85 \text{ \AA}$ .

Als Mittelwerte ergeben sich für:

$$\text{TiCl}: l = 2,54 \text{ \AA} \quad p = 31,9$$

$$\text{TiBr}: l = 2,67 \text{ \AA} \quad p = 33,6$$

$$\text{TiJ}: l = 2,85 \text{ \AA} \quad p = 35,8$$

Indem wir die  $\xi$  in Tab. 3 mit den entsprechenden Werten  $p$  multiplizieren erhalten wir  $\psi_{\text{Cl}}$ ,  $\psi_{\text{Br}}$ ,  $\psi_{\text{J}}$  und  $\psi_{\text{Ti}}$  für alle drei Moleküle als Funktionen von  $x$ , und wir können nun

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{2\psi_{\text{Ti}}\psi_h \frac{\sin x}{x}}{\psi_{\text{Ti}}^2 + \psi_h^2}; \quad h = \text{Cl, Br, J}$$

als Funktion von  $x$  berechnen. In Tab. 7 und Fig. 11 ist die Berechnung der Kurven für TiJ durchgeführt. Die Maxima der

Tabelle 7

$x = 3,58$	7,16	10,74	14,32	17,90	21,48	25,06	28,64	32,32	35,8
$\psi_{\text{Ti}} = 535$	350	246	185	143	111	89,1	73,3	61,6	52,6
$\psi_{\text{J}} = 440$	278	191	138	103	79,1	62,7	51,8	43,4	36,8
$\psi_{\text{Ti}}^2 + \psi_{\text{J}}^2 = 480\,000$	199\,000	97\,000	53\,000	31\,000	18\,500	11\,800	8000	5660	4120
$\frac{2\psi_{\text{Ti}}\psi_{\text{J}}}{x} = 137\,500$	28\,400	9\,150	3\,730	1\,725	855	468	277	174	112



Kurven geben die Stellen stärkster Schwärzung an. Die zu ihnen gehörenden Werte von  $x$ , die wir mit  $x_{\max}$  bezeichnen wollen, entnimmt man den Kurven. Die Vermessung der Aufnahmen liefert die ihnen entsprechenden Werte  $\xi_{\max}$ . Das Verhältnis der  $x_{\max}$  und  $\xi_{\max}$  ergibt wiederum den Faktor  $p$  und den gesuchten Atomabstand  $l$ . In dieser Weise sind die folgenden Zahlenwerte gefunden worden.

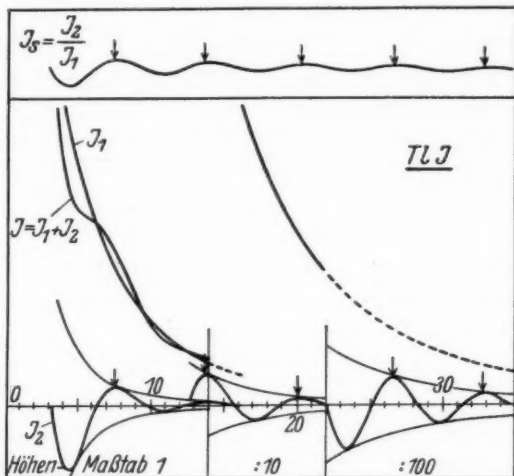


Fig. 11. Theoretische Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen bei TlJ. (Der Ordinatenmaßstab ist bei  $I_1$  und  $I_2$  im Verhältnis 1 : 10 : 100 vergrößert worden, während er bei  $I_0$  immer derselbe ist)

Tabelle 8  
TlCl, 12 vermessene Aufnahmen

$\xi_{\max}$ gem.	0,236	0,428	0,630	0,817	1,005
$x_{\max}$ ber.	7,5	13,7	20,2	26,5	32,7
$l$	2,53	2,54	2,55	2,58	2,58

Mittel:  $l = 2,56 \text{ \AA}$

Tabelle 9  
TlBr, 8 vermessene Aufnahmen

$\xi_{\max}$ gem.	0,220	0,403	0,602	0,789	0,968
$x_{\max}$ ber.	7,5	13,7	20,2	26,5	32,7
$l$	2,70	2,70	2,66	2,68	2,68

Mittel:  $l = 2,68 \text{ \AA}$

Tabelle 10  
TlJ, 12 vermessene Aufnahmen

$\xi_{\max}$ gem.	0,204	0,376	0,554	0,732	0,908
$x_{\max}$ ber.	7,5	13,7	20,2	26,5	32,7
$l$	2,92	2,90	2,90	2,87	2,86

Mittel:  $l = 2,89 \text{ \AA E}$

Die nach dieser Methode gefundenen Werte für  $l$

TlCl = 2,56  $\text{\AA E}$     TlBr = 2,68  $\text{\AA E}$     TlJ = 2,89  $\text{\AA E}$

stimmen mit den nach dem ersten Verfahren berechneten gut überein.  
Als Gesamtmittel erhalten wir:

TlCl	TlBr	TlJ
$l = 2,55 \text{ \AA E}$ $\pm 0,03 \text{ „}$	$l = 2,68 \text{ \AA E}$ $\pm 0,03 \text{ „}$	$l = 2,87 \text{ \AA E}$ $\pm 0,03 \text{ „}$

Für die dreiatomigen Moleküle  $\text{TeCl}_2$  und  $\text{TeBr}_2$  wurden nur die Maxima der Schwärzung gemessen. Man kann in ganz grober Näherung rechnen, daß diese ungefähr bei

$$x = \frac{5\pi}{2}, \frac{9\pi}{2}, \dots (4n+1) \cdot \frac{\pi}{2}$$

liegen. Aus den gemessenen Werten  $\xi_{n+m}$  und  $\xi_n$  ergibt sich somit in erster Näherung

$$(p) = \frac{x_{n+m} - x_n}{\xi_{n+m} - \xi_n} = \frac{m \cdot 2\pi}{\xi_{n+m} - \xi_n}.$$

Für  $\text{TeCl}_2$  findet man beispielsweise:

$$\begin{array}{cccc} (x) = 7,85 & 14,14 & 20,42 & 26,70 \\ \xi_{\max} = 0,246 & 0,464 & 0,674 & 0,887 \\ (p) = \frac{2 \cdot 2\pi}{0,423} = 29,6 & (l) = 2,36 \text{ \AA E}. \end{array}$$

Ebenso wurde für  $\text{TeBr}_2$  gefunden:

$$(p) = 31,8 \quad (l) = 2,53 \text{ \AA E}.$$

Wenn wir nun wieder die  $\xi$  in Tab. 3 mit diesen  $(p)$  multiplizieren, so bekommen wir für alle Moleküle die  $\psi$  als Funktionen der näherungsweise berechneten Variablen  $x$  und man kann nun  $I_2/I_1$  berechnen, wenn man den Knickungswinkel  $\alpha$  des Moleküls kennt. Wir rechnen zunächst  $\alpha = \pi$ , nehmen also das Molekül als gestreckt an [Formel (IIb)]. In Tab. 11 und Fig. 12 ist die Rechnung für  $\text{TeCl}_2$  durchgeführt. Das Verhältnis der so ermit-

telten  $x_{\max}$  zu den gemessenen  $\xi_{\max}$  liefert den gesuchten Wert  $l$  in zweiter Näherung. In den Tabellen 12 und 13 ist das ganze Zahlenmaterial für die Tellurhalogenide zusammengestellt.

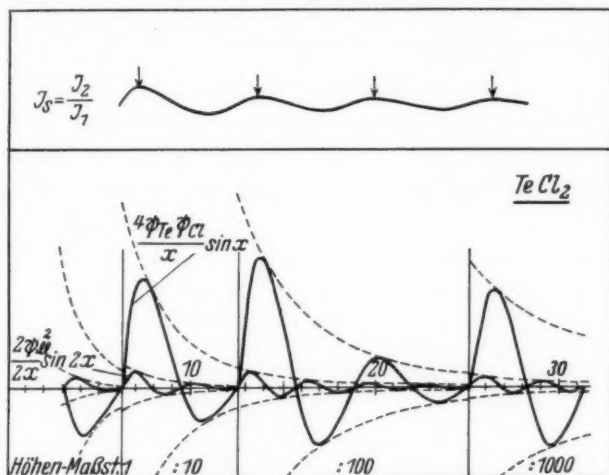


Fig. 12. Theoretische Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen bei  $\text{TeCl}_2$ .

Die gestr. Kurven stellen die Ausdrücke  $\frac{4\psi_{\text{Te}}\psi_{\text{Cl}}}{x}$  und  $\frac{2\psi_{\text{Cl}}^2}{2x}$  dar, deren Größenverhältnis etwa 10:1 beträgt. An den Stellen der Figur in welchem der Maßstab im Verhältnis 1:10 vergrößert wird, sieht es daher so aus, wie wenn die eine Kurve in die andere überginge, was aber nicht der Fall ist.

Tabelle 11

$x =$	2,96	5,92	8,90	11,85	14,83	17,80	20,76	23,70	26,66	29,62
$\psi_{\text{Te}} =$	442	266	186	135	101	77,5	62,2	51,2	42,7	36,4
$\psi_{\text{Cl}} =$	240	133	83,5	57	40,8	31	24,3	19,6	16,1	13,3
$\psi_{\text{Te}}^2 + 2\psi_{\text{Cl}}^2 =$	310000	106000	48000	24600	13500	8010	4940	3390	2340	1670
$\frac{4\psi_{\text{Te}}\psi_{\text{Cl}}}{x} =$	143500	23800	7030	2600	1110	540	290	169	103	66
$\frac{2\psi_{\text{Cl}}^2}{2x} =$	19450	2970	752	266	113	54	28,5	16	9,7	6,1

Tabelle 12

$\text{TeCl}_2$ , 15 vermessene Aufnahmen

$\xi$ gem.	0,246	0,464	0,674	0,887
$x$ ber. für $p = 29,6$	7,3	13,7	20,0	26,4
$l$	2,36	2,35	2,36	2,36

Mittel:  $l = 2,36 \text{ \AA E}$ ,  $p = 29,7$ .

Tabelle 13  
TeBr<sub>2</sub>, 18 vermessene Aufnahmen

$\xi$ gem.	0,234	0,433	0,651	0,843	1,028
$x$ ber. für $p = 31,8$	7,3	13,7	20,0	26,4	32,6
$l$	2,48	2,51	2,44	2,49	2,51
Mittel: $l = 2,49 \text{ \AA E}$ , $p = 31,4$ .					

Wie man sieht, sind die durch genauere Rechnung ermittelten Näherungswerte der  $x_{\max}$  gegen die ersten groben Näherungen ( $x = (4n + 1) \frac{\pi}{2}$ ) sämtlich etwas kleiner geworden. Die Differenzen  $x_{n+m} - x_n$  haben sich aber so wenig geändert, daß  $l$  und  $p$  nur wenig anders herauskommen. Wollte man mit dem nun gefundenen Faktor  $p$  eine weitere Näherungsrechnung durchführen, so würde sich nichts mehr ändern. Es genügt also, wenn wir bei unserer Näherung stehen bleiben. Für die Atomabstände in den Tellurhalogeniden haben wir demnach gefunden:

TeCl <sub>2</sub>	TeBr <sub>2</sub>
$l = 2,36 \text{ \AA E}$ $\pm 0,03$ „	$l = 2,49 \text{ \AA E}$ $+ 0,03$ „

Ob die Tellurhalogenide eine gestreckte oder gewinkelte Form haben, läßt sich nicht genau feststellen. Wenn man für den Faktor  $a$  in Formel (IIa) anstatt des von uns gewählten Wertes 2 eine etwas kleinere Zahl einsetzt, etwa 1,9, so ändern sich die Werte der  $x_{\max}$  und die aus ihnen berechneten Atomabstände nur um Beträge, die kleiner sind als die Fehler der Messungen. Man kann demnach nicht sagen, ob der Winkel der beiden Schenkel  $180^\circ$  beträgt oder ob er kleiner ist, etwa  $150^\circ$ . Wählt man aber  $a$  noch kleiner als 1,9, so stimmen die in den verschiedenen Maxima berechneten Werte für  $l$  nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen überein. Man kann daher wohl so viel sagen, daß der Knickungswinkel jedenfalls nicht kleiner als  $150^\circ$  sein dürfte.

#### 8. Vergleich mit anderen Messungen

Vergleichen wir die von uns gefundenen Werte der Atomabstände der Thalliumhalogenide mit denen, die E. Miescher<sup>6)</sup> kürzlich aus bandenspektroskopischen Messungen berechnet hat, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. E. Miescher fand bei Benützung der Meckeschen<sup>7)</sup> Annahmen über die Bindungskräfte innerhalb einer Reihe ähnlicher Moleküle, aus den Schwingungsfrequenzen der Rotationsschwingungsspektren die in Tab. 14 auf-

geführten relativen Werte des Kernabstandes, bezogen auf den Abstand B-Cl in Borchlorid als Einheit. Wenn man den von W. Holst<sup>9) 8)</sup> spektroskopisch aus den Rotationsfrequenzen des AlCl zu 2,1 ÅE gefundenen Wert des Abstandes Al-Cl damit kombiniert, so ergeben sich die in der zweiten Spalte aufgeführten Werte für die absoluten Atomabstände in den Thalliumhalogeniden. In der dritten Spalte sind die von mir gefundenen Werte aufgeführt. Bis auf das Tl-J, wo mein Wert etwa 3 % kleiner ist als der Wert in der zweiten Spalte, ist die Übereinstimmung gut. Die Abweichung beim TlJ liegt in der Richtung, die die große Polarisierbarkeit des J-Atoms durch das stark polarisierende Tl-Atom erwarten läßt.

Tabelle 14

Stoff	Relativwerte nach E. Miescher	Werte nach E. Miescher und W. Holst	Werte aus Elektronen- Interferenzen
BCl	1,00	—	—
AlCl	1,28	2,10 ÅE	—
TlCl	1,54	2,53 "	2,55 ÅE $\pm$ 0,03
TlBr	1,63	2,67 "	2,68 " $\pm$ 0,03
TlJ	1,80	2,95 "	2,87 " $\pm$ 0,03

Spektroskopische Werte für die Tellurhalogenide liegen zur Zeit noch nicht vor, da die Zuordnung der Banden noch Schwierigkeiten bereitet.

Außer  $\text{TeCl}_2$  und  $\text{TeBr}_2$  wurde auch käufliches  $\text{TeJ}_2$  (Schuchardt, Görlitz) untersucht. Nach den Untersuchungen von Jaeger und Menke<sup>10)</sup> existiert aber die Verbindung  $\text{TeJ}_2$  bereits bei etwa 150° C nicht mehr. Wir haben daher angenommen, daß die erhaltenen Beugungsbilder durch  $\text{J}_2$ -Moleküle hervorgebracht sind.

Die gemessenen Maxima der Streustrahlung liegen bei  $\frac{\sin \theta/2}{\lambda} = 0,229$ ; 0,408; 0,600; 0,790; 0,969. Der Atomabstand in  $\text{J}_2$  berechnet sich daraus zu  $2,70 \pm 0,03$  ÅE. Die von Hendricks, Maxwell, Mosley und Jefferson<sup>9)</sup> für  $\text{J}_2$  gemessenen Werte  $\frac{\sin \theta/2}{\lambda} = 0,226$ ; 0,405 stimmen mit unseren sehr gut überein. Durch etwas ungenauere Berechnung der Lage der Maxima erhalten sie daraus für den Atomabstand den Wert  $2,64 \pm 0,15$  ÅE, während wir 2,70 ÅE finden.

Wir beabsichtigen ähnliche Messungen an den Halogeniden des Galliums und des Indiums durchzuführen, um auch hier einen Vergleich mit den Bestimmungen, die E. Miescher gemacht hat, anstellen zu können.

## 9. Zusammenfassung

1. Es wurden mit Hilfe von Elektronenbeugung an Dämpfen die Atomabstände in den Thalliumhalogeniden  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlI}$  und den Tellurhalogeniden  $\text{TeCl}_2$ ,  $\text{TeBr}_2$  bestimmt. Bei den dreiatomigen Molekülen ließ es sich nicht entscheiden, ob dieselben gestreckt oder leicht gewinkelt sind; die Winkelung könnte höchstens  $150^\circ$  betragen.

2. Die für die Thalliumhalogenide gefundenen Werte stimmen mit den Werten von E. Miescher gut überein und stützen somit die Annahmen von Mecke und Miescher über die Bindungskräfte innerhalb einer Reihe ähnlicher Moleküle.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Kast für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes förderndes Interesse herzlich danken.

Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. G. Mie für die freundlichen Anleitungen und die Überlassung der Institutsmittel meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herrn Baur, techn. Assistent, danke ich für seine Hilfe, insbesondere für die Herstellung der Vermessungsvorrichtung.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Eigentum die benutzten Elektronenbeugungs- und Hochspannungseinrichtungen sind, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1) H. Seemann, *Ztschr. f. Phys.* **92**, S. 270. 1934.
- 2) W. Molthan, *Ztschr. f. techn. Phys.* **7**, S. 454. 1926.
- 3) R. Wierl, *Ann. d. Phys.* [5] **8**, S. 525. 1931.
- 4) R. Wierl, *Ann. d. Phys.* [5] **8**, S. 528. 1931.
- 5) L. Pauling u. L. O. Brockway, *Journ. of Chem. Phys.* **2**, S. 867. 1934.
- 6) E. Miescher, *Helv. Phys. Acta* **8**, S. 304. 1935.
- 7) R. Mecke, *Leipziger Vorträge* 1931.
- 8) W. Holst, *Ztschr. f. Phys.* **93**, S. 55. 1934 [vgl. auch 6)].
- 9) S. B. Hendricks, L. R. Maxwell, V. L. Mosley u. M. E. Jefferson, *Journ. of Chem. Phys.* **1**, S. 552. 1933.
- 10) F. M. Jaeger u. J. B. Menke, *Ztschr. f. anorg. Chem.* **75**, S. 241. 1912; **77**, S. 282. 1912.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 21. Dezember 1935)

**Gleichspannungsmessungen  
an elektrolytisch erzeugtem Aluminiumoxyd<sup>1)</sup>  
Von Günther Franckenstein**

(Mit 20 Figuren)

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen  
Instituts der Technischen Hochschule München)

Inhalt: I. Einleitung und Ziel der Arbeit. — II. Kurze Angaben über Art und Herstellung des Versuchsmaterials. — III. Die Meßergebnisse und ihre Diskussion: a) Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von Spannung und Feuchtigkeit; b) Durchgangsleitfähigkeit in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Feuchtigkeit; c) Durchschlagsspannung in Abhängigkeit von Schichtdicke, Temperatur und Feuchtigkeit; d) Nachwirkungserscheinungen. — IV. Zusammenfassung der Ergebnisse. — Literaturverzeichnis.

**I. Einleitung und Ziel der Arbeit**

Die Bedeutung des elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxyds hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Die Oxydschichten schützen nämlich durch ihre chemische und mechanische Festigkeit das weiche Grundmetall Aluminium vor Einflüssen aller Art. Diese schützenden Eigenschaften sind auch bereits weitgehend untersucht worden, ebenso die chemisch-technologischen Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation. Unter den Arbeiten über dieses Gebiet seien die von H. Schmitt(1), H. Ginsberg(2), A. Günther-Schulze(3), Shoji Setoh und Akira Miyata(4) als die wichtigsten erwähnt. Die Oxydschichten haben aber auch recht gute isolierende Eigenschaften. Exakte Untersuchungen über dieses Gebiet liegen nur in geringem Maße vor. A. Günther-Schulze und H. Betz(5) haben im wesentlichen die Dielektrizitätskonstante und die Sperrwirkung dünnster Schichten gemessen. H. Schmitt(1) und die beiden erwähnten japanischen Autoren haben in ihren Arbeiten die Oxydschichten als elektrisches Isolationsmaterial nur allgemein erwähnt und wenig genaue Messungen angegeben. Von neuesten Arbeiten sei die von S. Gutin(6) genannt.

Im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München sind experimentelle Arbeiten in Angriff genommen worden, die sich speziell mit den dielektrischen Eigenschaften des Aluminiumoxyds beschäftigen. Th. Rummel(7) erzeugte laborato-

1) Dissertation der Technischen Hochschule München.

Annalen der Physik. 5. Folge. 26.

riumsmäßig die Schichten und untersuchte die Vorgänge bei ihrer Herstellung. Während H. Zauscher (8) die dielektrischen Eigenschaften mit Wechselspannung prüfte, hat sich Verf. dieser Arbeit die Untersuchung mit Gleichspannung zum Ziel gesetzt.

## II. Kurze Angaben über Art und Herstellung des Versuchsmaterials

Das Versuchsmaterial wurde zum Teil von den Vereinigten Aluminiumwerken, A.G. Lautawerk (V.A.W.) in fertigem Zustand geliefert. Es bestand aus Platten verschiedener Größe und aus Drähten verschiedenen Querschnittes. Die Schichtstärke des auf dem Aluminium aufgewachsenen Oxyds betrug  $10-60\mu$  ( $1\mu = 10^{-4}\text{ cm}$ ). Die Oxydschichten waren überwiegend mit Gleichspannung hergestellt und nicht nachbehandelt. Lediglich einige Proben waren mit Wechselspannung erzeugt und teilweise mit imprägnierenden Stoffen überzogen.

Im Laufe der Untersuchungen ergab es sich, daß die Form der größeren Bleche für die Messungen ungeeignet war, da diese in kleinere Stücke zersägt werden mußten, wodurch die Schichten Risse erhielten. Th. Rummel (7) vorher Frl. E. Ossanna) oxydierte nun nach dem üblichen Verfahren kleinere Aluminiumbleche von der Größe  $80 \times 80 \times 3\text{ mm}$  mit Gleichspannung, die sich für die Messungen gut eigneten. Die V.A.W. haben den von ihnen erzeugten Aluminiumoxydschichten den Namen „Eloxal“ gegeben. Diese Bezeichnung soll auch in dieser Arbeit verwendet werden. Um die Arbeit von vornherein zu begrenzen, sind nur Eloxalschichten bis zu  $100\mu$  Stärke untersucht worden. Je nachdem ob die Proben vom Lautawerk, von Ossanna oder Rummel geliefert worden waren, erhielten sie als Unterscheidungsmerkmal die Zeichen *L*, *O*, *R*.

Die Herstellungsweise der Schichten und die dabei auftretenden Vorgänge sind bereits von anderen schon erwähnten Autoren eingehend behandelt worden. Es soll deshalb hier nur kurz darauf eingegangen werden: In ein Bad aus einer wäßrigen Lösung von Oxalsäure werden als Anode und Kathode Platten aus möglichst reinem Aluminium gehängt. Schickt man durch das Bad Gleichstrom, so wächst auf der ganzen Oberfläche der Anodenplatte eine Aluminiumoxydschicht auf, die mit dem Grundmetall fest verwachsen ist. Die Eigenschaften dieser Eloxalschicht hängen ab von der Höhe der Spannung und der Stromdichte, von der Temperatur des Bades bzw. von der Temperatur am Entstehungsort des Oxyds und von der zeitlichen Dauer der Elektrolyse. Das entstehende Oxyd ist nach H. Schmitt die  $\gamma$ -Modifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es ist außerordentlich hart und je nach der Formierungsart mehr oder



weniger porös. Man kann 2 Arten von Poren feststellen, die gleichzeitig in einer Schicht auftreten. Es gibt nach Rummel Poren sehr geringen Durchmessers (kleiner als  $0,4 \mu$ ), in denen wohl während der Elektrolyse der Stromtransport erfolgt. Diese Poren beeinflussen wegen ihrer äußerst dünnen Kanäle die Eigenschaften des Materials sehr wenig, sofern sie nicht in zu großer Zahl vorhanden sind. Es gibt aber auch Poren, allerdings in wesentlich geringerer Zahl, mit größerem Durchmesser. H. Zauscher hat solche bis  $15 \mu$  Durchmesser gemessen. Sie entstehen bei der Oxydation durch Wachstumshemmungen und Gasblasen und gehen bei dünnen Schichten gradlinig vom Grundmetall bis an die Oberfläche. Diese größeren Poren haben wegen ihrer Aufnahmefähigkeit für Wasser starken Einfluß auf die isolierenden Eigenschaften der Schicht.

Durch die Anwesenheit der Poren und damit von Luft und Wasser hat man es bei den Aluminiumoxydschichten mit einem inhomogenen Isolationsmaterial zu tun.

### III. Die Meßergebnisse und ihre Diskussion

#### a) Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von Spannung und Feuchtigkeit

Die Größe des *Oberflächenwiderstandes* hat im wesentlichen nur technische Bedeutung. Sie bedingt, wenigstens teilweise, die Höhe der Überschlagsfestigkeit. An der Oberfläche der Eloxalschichten kann mechanisch nichts geändert werden. Ihr Äußeres hängt fast nur von der Beschaffenheit des Aluminiums vor der Oxydation ab. Ist dieses sehr glatt oder gar poliert, so wird auch die Oberfläche der Oxydschichten glatt und glänzend. Enthält aber das Aluminium Rauigkeiten, Rillen oder Einkerbungen, so wird die Oxydschicht matt und bildet die Unebenheiten vollständig nach. Der Oberflächenwiderstand von Proben dieser beiden Arten ist in Abhängigkeit von Spannung und Feuchtigkeit gemessen worden. Für die Messung wurde eine Elektrodenanordnung hergestellt ähnlich wie sie vom VDE. (9) vorgeschrieben ist. Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte durch Stromspannungsmessungen. Eine verschieden feuchte Atmosphäre wurde in einem Exsikkatorgefäß mit Calciumchloridlösung ( $\text{CaCl}_2$ ) verschiedener Konzentration erzeugt. Eine Erniedrigung der Luftfeuchtigkeit bis auf 10% wurde mit Phosphorpentoxid erreicht. Im Exsikkator wurde zur Kontrolle ein Haarhygrometer aufgestellt. Die zu untersuchenden Proben wurden in den Exsikkator gelegt und nach jeweils 24 Std. gemessen. Um eine Änderung der Oberflächenfeuchtigkeit während der Messung zu vermeiden, wurden die Proben mit der Elektrodenanordnung unter einen

Rezipienten mit ungefähr derselben relativen Luftfeuchtigkeit gebracht. Bei der Messung wurde die Spannung  $U$  in den Grenzen von 100—1500 Volt variiert. Der zu jedem Spannungswert gehörende Strom wurde 1 Min. nach dem Einschalten am Galvanometer abgelesen. Aus Strom und Spannung konnte der jeweilige Oberflächenwiderstand berechnet werden. Auf diese Weise wurde der Widerstand von je 10 L-, O- und R-Proben bestimmt. Die

Widerstandswerte aller dieser Schichten waren nicht sehr verschieden voneinander. Es konnte also ein Mittelwert des Oberflächenwiderstandes aller Proben bei jeweils gleichem Feuchtigkeitsgrad gebildet werden. Die größte Abweichung der Einzelwerte betrug nicht mehr als  $\pm 15\%$ . In Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes (zur Abkürzung mit OW, bezeichnet) von der Spannung aufgetragen und zwar bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit. K. W. Wagner (10)

bezeichnet mit  $\sigma = \frac{R \cdot b}{a}$  den spez. OW., wobei  $a$  = Abstand der Elektroden voneinander,  $b$  = Länge der Elektroden. Der Log. dieses spez. OW. ist auf der Ordinate aufgetragen, die Spannung auf der Abszisse. Als Parameter dient die je-

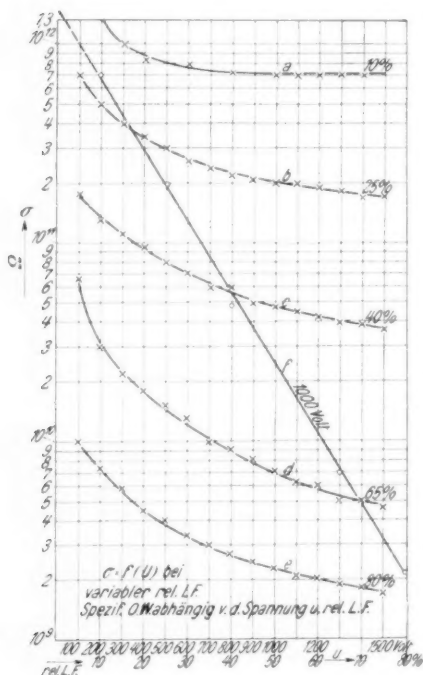


Fig. 1

weilige relative Luftfeuchtigkeit. Man sieht, daß sich der OW. ziemlich stark mit der Spannung ändert, besonders bei feuchten Proben. Je trockener die Atmosphäre wird, um so flacher verlaufen die Kurven, bis bei 10% rel. LF.  $\sigma$  von 800 Volt an aufwärts konstant bleibt. Bei vollständiger Trockenheit der Oberfläche dürfte sich danach der Widerstand bis auf einen kleinen Abfall bei niedrigen Spannungswerten mit der Spannung nicht ändern. In Fig. 1 ist noch außerdem auf der Abszisse die rel. LF.  $L$  in Prozent

aufgetragen. Die dazu gehörigen  $\sigma$ -Werte wurden den Kurven  $a-e$  bei 1000 Volt entnommen. Die sich hieraus ergebende Kurve  $f$  ist eine Gerade. Ihre Gleichung lautet in allgemeiner Form:

$$\sigma = C e^{-\alpha L},$$

$C$  stellt den Wert von  $\sigma$  bei  $L=0$ , also bei vollkommener Trockenheit dar. Die Richtungskonstante ist  $\alpha = 0,0815$ . Dann wird  $C = 1,48 \cdot 10^{12}$  Ohm. Trägt man die Kurven  $d$  und  $e$  aus Fig. 1 in doppelt logarithmisches Maßsystem auf, so erhält man Geraden. Sie folgen der Gleichung:

$$\sigma = \kappa \cdot U^{-\alpha}$$

sind also Hyperbeln. Aus den Widerstandswerten lassen sich ohne Schwierigkeit durch Bildung der reziproken Werte die Oberflächenleitfähigkeiten errechnen.

In Fig. 2 sind die Kurven zweier Proben gegenübergestellt, die verschieden vorbehandelt wurden. Das Aluminiumblech der Probe  $a$  ist vor der Oxydation sehr sauber poliert worden, während das Blech von  $b$  nicht nur unpoliert blieb, sondern auch einige Rillen an der Oberfläche aufwies, die noch von dem Walzprozeß herrührten. Die Oxydschichten sind dann bei beiden Proben unter vollkommen gleichen Bedingungen hergestellt worden. Ebenso war die Nachbehandlung bei beiden gleich. Sie waren nämlich 60 Std. bei 40% rel. LF. im Exsikkator und wurden dann rasch hintereinander gemessen. Man sieht, daß beide Kurven fast parallel laufen und nicht weit voneinander liegen. Der OW. des polierten Bleches ist im Mittel nur 40% größer als der des unpolierten.

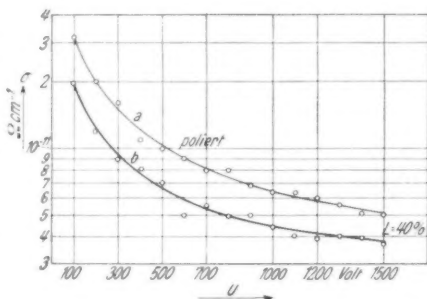


Fig. 2. Vergleich des spez. OW. abhängig von der Spannung bei einem polierten und einem nicht vorbehandelten Blech bei 40% rel. LF.

Aus den so erhaltenen Charakteristiken ist zu schließen:  
1. Auf der Oberfläche der Oxydschicht kann sich eine zusammenhängende Wasserhaut bilden. Sie ist also benetzbar; denn der OW. fällt sehr stark mit zunehmender Feuchtigkeit nach einem bestimmten Exponentialgesetz ab und ist spannungsabhängig, solange

die Oxydschicht nicht vollständig trocken ist. 2. Die Rauigkeit der Oberfläche hat auf den OW. nur geringen Einfluß. Dies stimmt mit einer Beobachtung von A. Schwaiger (11) überein, wonach „die Rauigkeit keinen wesentlichen Einfluß auf die Überschlagesfestigkeit auszuüben scheint“. 3. Die Wasserhaut haftet an der Oberfläche ziemlich fest, was stark porösem Material eigen ist. Steigert man nämlich den Feuchtigkeitsgrad der Luft im Exsikkator, so gleicht sich die Oberflächenleitfähigkeit den neuen Zuständen verhältnismäßig rasch an. In längstens 24 Std. sind die Werte der Figg. 1 und 2 erreicht, die auch gut reproduzierbar sind. Geht man aber mit der rel. LF. herunter, so hinkt der OW. scheinbar nach. D. h. er hat nach 24 Std. noch nicht die Größe erreicht, die er entsprechend der verringerten Feuchtigkeit haben sollte.

Bei einem Vergleich mit anderen Isolierstoffen kann man feststellen, daß das Verhalten und auch die Größe des OW. dem des Porzellans am nächsten kommt. In der folgenden Tabelle sind die Werte für Porzellan den Kurven U. Retzows (12) und den Angaben W. Weickers (13) entnommen und ihnen die vom Verf. gemessenen Werte für Eloxal gegenübergestellt.

Rel. LF. in %	Spez. OW. des Porzellans in Ohm	Spez. OW. des Eloxals in Ohm
0	$9 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
10	$7 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{11}$
20	$5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{11}$
30	$8 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{11}$
40	$2 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{10}$
60	$6,5 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{10}$
80	$2 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$
100	$1 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^8$

Man kann hieraus ersehen, daß Porzellan in trockener Atmosphäre einen wesentlich höheren OW. hat als das Eloxal, daß aber bei feuchter Luft, so wie sie in der Natur meist vorhanden ist, beide Materialien sich größenordnungsmäßig gleichkommen. Ebenso fällt der OW. des Porzellans, wenigstens von 40—90% rel. LF. nach einem Exponentialgesetz ab, genau wie der des Aluminiumoxyds.

b) Durchgangsleitfähigkeit in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Feuchtigkeit

Für die Bestimmung aller weiteren dielektrischen Eigenschaften war eine Messung der Stärke der Oxydschichten notwendig. Diese Schichtstärkenmessung erfolgte an Schliffen mit dem Mikroskop. Die Dicke kann leicht bis auf  $0,5 \mu$  genau bestimmt werden. Fig. 3 zeigt eine Mikrophotographie eines solchen Schliffes.

Für die Bestimmung des Durchgangswiderstandes und später der Durchschlagsspannung des Eloxals kamen nur feste ebene Elektroden in Frage. Flüssige Elektroden schalteten wegen der Porosität der Oxydschichten aus. Ein Versuch mit Quecksilber gab falsche Ergebnisse, da es bei höheren Feldern infolge des elektrostatischen Druckes in die großen Poren eindringt. Auch aufgespritztes Metall konnte nicht verwendet werden. Bei dem verhältnismäßig hohen Spritzdruck von 4 Atm. dringen Metallmoleküle auch in die Poren. Ziemlich gut lassen sich Ruß und kolloidaler Graphit verwenden, wenn sie nur ganz leicht ohne Druck auf die Oberfläche der Schichten aufgebracht werden. Verf. verwendete eine Elektrodenanordnung nach Fig. 4.

Die Elektrodenplatten sind aus Eisen und haben eine Grundfläche von 20 cm<sup>2</sup>. An ihnen ist die Stromzuführung mit gewöhnlichen eingeschraubten Klemmen möglich. Auf ihrer Grundfläche sind 4 mm dicke Scheiben aus sehr weichem Gummi

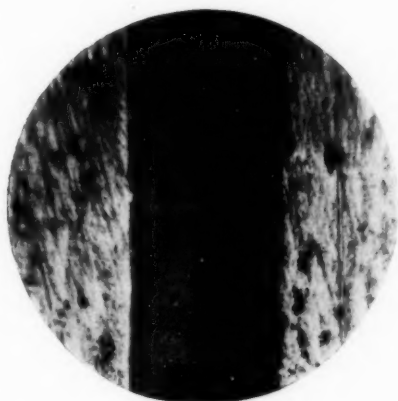


Fig. 3. Mikrophotographie einer 80  $\mu$  dicken Eloxalschicht bei 280 facher linearer Vergrößerung. Der dunkle Streifen ist das Al-Oxyd<sup>1)</sup>

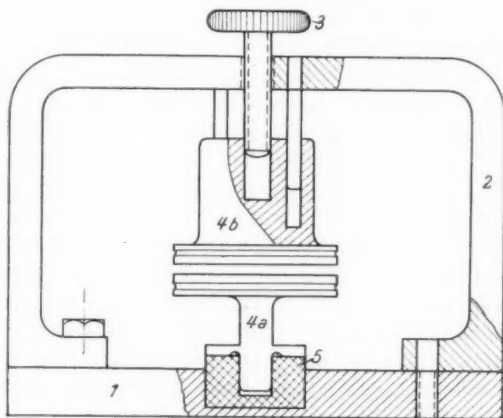


Fig. 4. Elektrodenanordnung zur Messung des Durchgangswiderstandes

1) Weitere Abbildungen, auch von der Oberfläche des Eloxals, sind in den Arbeiten von H. Zauscher und Th. Rummel zu finden.

mit einem Spezialleim aufgeklebt. (In der Figur nicht eingezeichnet.) Die Gummischeiben werden mit handelsüblicher Zinnfolie überzogen, die durch ein Gummiband festgehalten wird, das in die Rillen hinein- kommt. Legt man nun zwischen die Elektrodenplatten die zu prüfende Blechprobe, kann man mit der Schraube (3) die Elektroden mit jedem beliebigen Druck auf die Probe pressen. Durch die Gummipolster wird ein gleichmäßiges Anliegen der Zinnfolie gewährleistet. Ein Druck von  $5 \text{ kg/cm}^2$  läßt sich durch „handfestes“ Anziehen der Schraube leicht erreichen. Vergleichsmessungen haben ergeben, daß eine weitere Erhöhung des Elektrodendruckes keine Änderung des Isolationsstromes bzw. der Durchschlagsspannung mit sich bringt. Die Elektrodenanordnung ermöglicht es nun, den Durchgangswiderstand „doppelschichtig“ oder „einschichtig“ zu messen. Doppelschichtig wurde die Messung dann genannt, wenn an beiden Elektrodenplatten die Stromzuführung erfolgte. In diesem Falle wurde im Galvanometer der Isolationsstrom durch die obere und untere Oxydschicht gemessen. Man kann aber auch nur der oberen oder unteren Elektrodenplatte die Spannung zuführen und als Gegenelektrode den Aluminiumkern der Probe verwenden. In diesem Falle wird nur der Isolationsstrom durch eine Schicht gemessen.

Die *Schaltung* zur Messung des Durchgangswiderstandes war so eingerichtet, daß alle vorkommenden Ströme gemessen und mit ihr auch gleichzeitig Durchschlagsversuche gemacht werden konnten. Die Elektroden befanden sich zur Messung von Temperatureinflüssen in einem elektrisch heizbaren Ofen und zur Messung von Feuchtigkeitseinflüssen unter einer Rezipientenglocke. Beim Aufbau der Schaltung mußte wegen der sehr kleinen Ströme auf beste Isolation geachtet werden. Da im Ofen bei höheren Temperaturen Bernstein nicht mehr verwendbar ist, wurde der Isolationskörper (5) der Elektrodenanordnung durch Sinterkorund ersetzt, der auch bei höheren Temperaturen noch genügend isoliert<sup>1)</sup>. Die Anordnung selbst wurde an oxydierten Aluminiumdrähten im Ofen aufgehängt. Auch als Zuleitung zu den Elektroden wurde Eloxaldraht verwendet, der sich recht gut bewährt hat. Die Gummipolster mußten durch sehr weiche Asbestscheiben ersetzt werden. Diese waren zwar nicht so elastisch, genügten aber bei etwas höherem Druck den Anforderungen. Jedenfalls ergaben Vergleichsmessungen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber Gummischeiben.

Die Messung des *Durchgangswiderstandes* erfolgte nach der Stromspannungsmethode. Ein konzentrisch um die obere Elektroden-

1) Vgl. H. Kohl in Berichte der Dt. keramischen Ges. 13. S. 2. 1932.

platte in 1 mm Abstand gelagerter Schutzring, der direkt an Erde lag, verursachte keine meßbare Änderung des Leitungsstromes, wenigstens bei nicht zu feuchten Proben. Er wurde deshalb weggelassen. Zunächst wurden die Proben bei Zimmertemperatur im „Anlieferungszustand“ gemessen; d. h. in einem Zustand, dessen Feuchtigkeitsgrad durch

die durchschnittliche Luftfeuchtigkeit im Laboratorium bestimmt war.

Wie später gezeigt wird (Abschn. 3d), traten starke Nachladeströme auf und es dauerte oft Stunden, bis diese wirklich verschwunden waren. Praktisch waren sie aber schon 10 Min. nach dem Anlegen der Spannung so klein, daß ihre Größe gegenüber dem Leitungsstrom vernachlässigt werden konnte. Es wurde daher nach jeweils 10 Min. der am Strommesser abgelesene Wert als Leitungsstrom aufgefaßt. In Fig. 5 ist die Änderung der spez. Leitfähigkeit  $\lambda$  mit steigender Spannung eingetragen.  $\lambda$  wurde für eine große Zahl von Proben bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß der Charakter der Kurven immer der gleiche blieb. Es schwankte lediglich die Größenordnung der spez. Leitfähigkeit ungefähr in den Grenzen von 2 Zehnerpotenzen. Das mag daran liegen, daß sich  $\lambda$  mit der Schichtdicke ändert, und daß auch der Anlieferungszustand von Proben gleicher Dicke nicht immer derselbe ist. In Fig. 5 sind, um lediglich den Charakter der Kurven zu zeigen, einige Proben als Vertreter der Haupttypen ausgewählt. Ihre Daten sind in der folgenden Tabelle S. 26 angegeben.

Die Messung erfolgte „doppelschichtig“. Man sieht, daß die Kurven nach einer leichten Krümmung in eine Gerade übergehen,

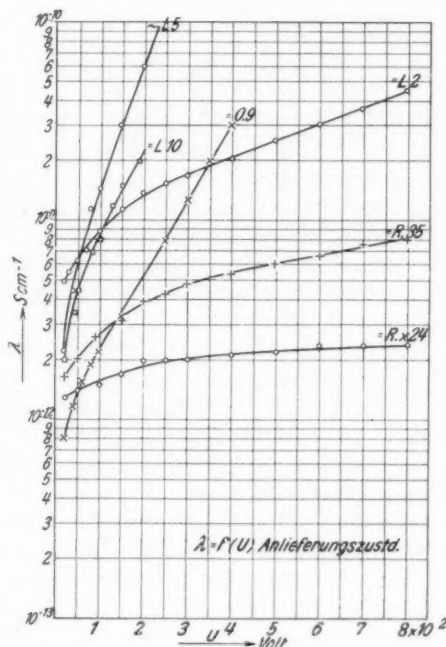


Fig. 5. Log. der spez. Durchgangslleitfähigkeit abhängig von der Spannung



Nummer der Proben	Herstellungsart	Schichtdicke in $\mu$
L 10	Gleichstrom	13
L 2	"	55
O 9	"	58
R 35	"	58
R x 24	"	56
L 5	Wechselstrom	21

Sämtliche nicht nachbehandelt

d. h.  $\lambda$  steigt nach einem Exponentialgesetz mit der Spannung an. Dieser Anstieg ist bei den Wechselstromproben und bei den dünnen Gleichstromproben (unter  $55 \mu$ ) sehr steil, ebenso bei den Proben, die von Ossanna hergestellt waren. Der steile Anstieg deutet vielleicht auf einen starken Evershedeffect hin. Das würde bedeuten, daß Wechselstromschichten und dünne Gleichstromschichten viel große und meist durchgehende Poren haben, in denen sich Luft und Wasser befinden. Wenn auch die dickeren O-Proben ähnliche Eigenschaften zeigen, so liegt das wahrscheinlich daran, daß die Oxydationstechnik, besonders die Kühlung, die eine große Rolle bei der Porenbildung spielt, noch nicht so gut ausgebildet war. Die Kurven L 2 und R 35 verlaufen wesentlich flacher und fast parallel. Bei diesen Proben sind die großen Poren schon zugewachsen. Man kann also aus dem Verlauf der Kurven auf die Güte und Struktur der Eloxalschichten schließen. Th. Rummel ist es sogar durch eine Änderung der Badzusammensetzung gelungen, Schichten herzustellen, die wesentlich kompakter sind. Den Charakter dieser Schichten zeigt der Verlauf der Kurve R x 24. Nach einem kleinen Anstieg ändert sich  $\lambda$  mit der Spannung fast gar nicht mehr.

Um die Änderung der Leitfähigkeit mit dem Feuchtigkeitsgehalt zu studieren, wurden die Proben einer verschieden feuchten Atmosphäre ausgesetzt. Eine Vortrocknung wurde durch einen Exsikkator erreicht, in der Weise, wie sie in Abschn. IIIa beschrieben ist. Aber selbst wochenlanges Lagern im Exsikkator bei nur 10% rel. LF. konnte die Schichten nicht vollkommen austrocknen. Sie wurden daher noch in einen Vakuumofen gebracht. Die Änderung der absoluten Leitfähigkeit  $A$  bei fortschreitender Trocknung zeigt Fig. 6. Die Kurve  $a$  wurde aufgenommen, nachdem die Probe 8 Tage in 95% rel. LF. gelegen hatte. Da durch Vorversuche festgestellt worden war, daß die Eloxalschichten die Feuchtigkeit ziemlich rasch aufnehmen, war eine gewisse Gewähr dafür vorhanden, daß die Probe mit Wasser gesättigt war. Die



Kurve *a* zeigt im Gegensatz zu den anderen die Eigentümlichkeit, daß die Leitfähigkeit zunächst bis 100 Volt kleiner wird, um dann fast konstant mit wachsender Spannung zu bleiben. Das läßt sich wohl so erklären, daß beim Stromdurchgang zunächst eine gewisse Trocknung eintritt, die widerstandserhöhend wirkt. Diese Trocknung kann durch die immerhin noch kleinen Ströme von ungefähr  $10^{-7}$  Amp. nicht sehr weit gehen. Es wird für die Leitfähigkeit schon vorwiegend die enthaltene

Wassermenge maßgebend sein, die bis zu 5 % des Schichtvolumens beträgt;

S. Gutin hat sogar bis 32,6 Volum-Prozent gemessen. Es ist aber auch möglich, daß sich das Al-Oxyd wenigstens zu einem gewissen Teil in Aluminiumhydroxyd umwandelt, dessen Leitfähigkeit naturgemäß wesentlich größer ist als die des Oxyds. Die Kurve *b* wurde aufgenommen, nachdem die Probe 8 Tage bei 75 % rel. LF. im Exsikkator gelegen hatte. Hier tritt bereits die charakteristische Form auf, wie sie schon in Fig. 5 angedeutet ist.

$\Lambda$  hat sich gegenüber *a* um das 1000fache verkleinert. Weitere, wenn auch nur geringe Verbesserungen, lassen die Kurven *c* und *d* erkennen. Bei *c* hatte die Probe 10 Tage in 50 % LF. und bei *d* 40 Tage in 25 % LF. gelegen. Ein weiteres Lagern von 20 Tagen in noch mehr getrockneter Atmosphäre bei 10 % LF. gab keine meßbare Änderung mehr. Die Kurve *d* stellt also die geringste Leitfähigkeit dar, die durch einfaches Lagern in trockener Luft erreichbar ist. Nun kam die Probe in den auf etwa 120° C geheizten Vakuumofen. Schon nach 18 Std. trat eine weitere Verringerung von  $\Lambda$  ein (Kurve *e*). Kurve *f* und *g* wurden nach einem Aufenthalt der Proben im Ofen von weiteren 50 Std. und 100 Std. gemessen. Man sieht, daß die

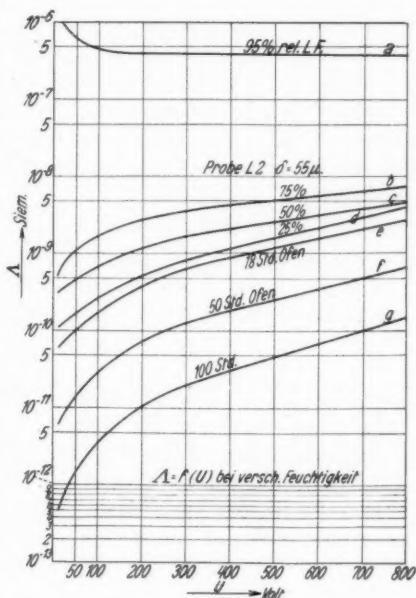


Fig. 6. Log. der absoluten LF. abhängig von der Spannung bei fortschreitender Trocknung

Leitfähigkeit im Zustand *g* weiterhin um das 100fache kleiner geworden ist gegen den Zustand *d*. Eine weitere Verringerung der Leitfähigkeit konnte bei dieser Probe nicht erreicht werden. Das würde bedeuten, daß der äußerste Trocknungszustand der Probe eingetreten ist. Aus der langen Trocknungszeit ist ersichtlich, daß die Kapillarkräfte, die das Wasser in den Poren festhalten, sehr groß sein müssen. Außerdem kommt noch dazu, daß die Aluminiumoxydkristalle an sich ein starkes Adsorptionsvermögen haben und daher auch Wasser nur sehr schwer abgeben (14). Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen alle anderen Proben, auch die mit Wechselstrom hergestellten. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten bei verschiedenen Schichtdicken ergab eine plötzliche Änderung des Widerstandes im Dickengebiet von 50–55  $\mu$ .

Angabe einiger Meßpunkte bei 200 Volt const:

$\delta$ in $\mu$	45	48	50	52	55	58	60	65
$R$ in $10^{10}$ Ohm	16	16,4	16,6	16,0	10,0	10,2	10,4	10,7

Bis zu 100 % Streuung vorhanden

Die dicken Schichten wiesen eine verhältnismäßig viel höhere Leitfähigkeit auf als die dünnen. Dies kann wahrscheinlich auf einen Restgehalt an Wasser zurückzuführen sein, der trotz schärfster Trocknung nicht zu entfernen ist. Das würde bedeuten, daß die großen Poren, die am meisten Wasser enthalten, bei der Oxydation zuwachsen und das Wasser einschließen. Diese Erscheinung führte zu genaueren Untersuchungen in diesem Stärkengebiet der Schichten durch Th. Rummel. Mikroaufnahmen von Schlifflinien und Oberflächenteilen während des Wachstums der Schicht bestätigen die Annahme.

H. Zauscher nimmt überhaupt eine geringere Porosität der dicken Schichten an. Verf. glaubt aber, daß diese geringere Porosität nur vorgetäuscht wird; denn sonst müßten die dicken Schichten einen größeren Widerstand haben als die dünnen, was aber nicht der Fall ist. Eine doppelschichtige Messung gibt bei dünnen Schichten auch annähernd den doppelten Widerstand, während bei dickeren Schichten der Unterschied des Widerstandes keinem erkennbaren Gesetz folgt. Er kann im Grenzfalle doppelt so groß sein oder auch nur ebenso groß wie bei einer einschichtigen Messung und alle möglichen Werte zwischen diesen Grenzen annehmen. Das läßt sich nur dadurch erklären, daß bei der gleichen Probe die obere und untere Schicht trotz gleicher Dicke ein verschieden großes Leitvermögen haben, von denen das größere das Gesamtleitvermögen beeinflußt. Diese Verschiedenheit ist auch tatsächlich gemessen

worden und kann nur von einem verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt trotz gleichem Trocknungsvorgang herrühren.

Um zu prüfen, ob die von H. H. Poole (15) aufgestellte Beziehung

$$\ln \rho = \alpha - \beta E$$

auch für Eloxal gültig ist, wurde  $\log \rho$  in Abhängigkeit von  $E$  in Fig. 7 aufgetragen, und zwar für die Probe L 2. Nach einem ziemlich steilen Abfall bei niederen Feldstärken geht die Kurve allmählich in eine Gerade über und folgt einem Exponentialgesetz. Kurven, die für andere Proben mit verschiedener Schichtdicke aufgestellt sind, verlaufen zwar ähnlich, aber nicht untereinander parallel. Das bedeutet, daß die Poolesche Gleichung für höhere Feldstärken erfüllt wird, daß aber  $\alpha$  und  $\beta$  sich stark mit der Schichtdicke ändern. Ein bestimmtes Gesetz läßt sich bei dieser Änderung nicht erkennen. Aus dem Verlauf der Kurven lassen sich aber die spez. Leitwerte der Proben bei einer bestimmten Feldstärke errechnen. Trägt man den Logarithmus der Leitwerte abhängig von der Schichtdicke auf, so erhält man bei einer Feldstärke von 100 kV/cm die Meßpunkte der Fig. 8. Die Werte

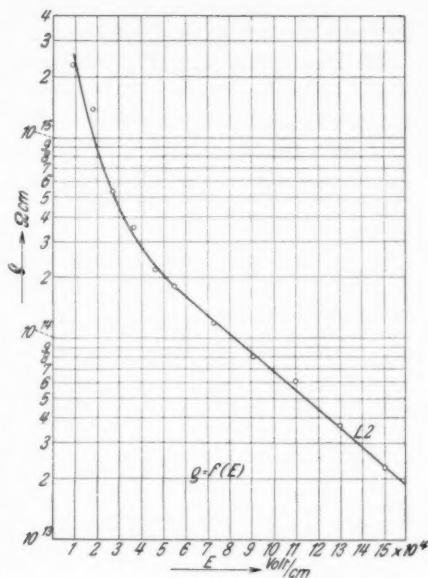


Fig. 7. Log. des spez. Durchgangswiderstandes abhängig von der Feldstärke für Probe L 2

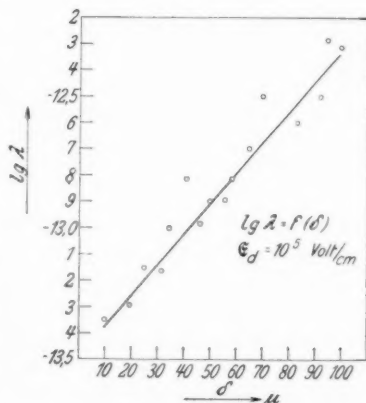


Fig. 8. Log. der spez. Durchgangslleitfähigkeit abhängig von der Schichtdicke bei konstanter Feldstärke

streuern ziemlich stark. Es läßt sich aber doch ohne zu großen Zwang eine Gerade hindurch legen. Die Streuung der Werte mag wohl daher kommen, daß die klimatischen Verhältnisse im Meßraum nicht bei allen Proben die gleichen waren. Bei den scharf getrockneten Schichten, um die es sich hier handelt, bewirken schon

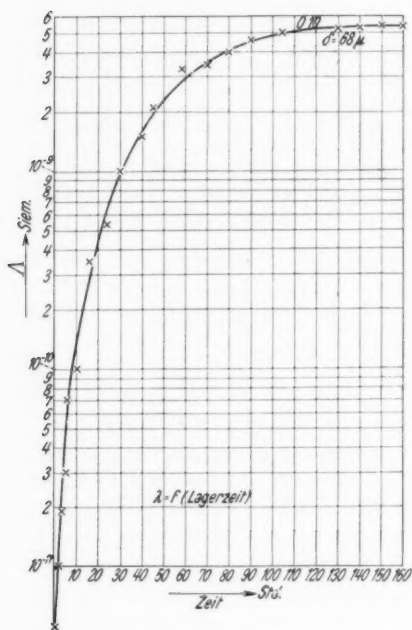


Fig. 9. Log. der Durchgangsleitfähigkeit bei konstanter Spannung abhängig von der Lagerzeit in 75—80% rel. LF.

eine geringe Wasseraufnahme oder Unterschiede in der Temperatur eine stärkere Änderung der Leitfähigkeit. Außerdem mußten die Werte für  $\lambda$  aus anderen Kurven interpoliert werden, deren Verlauf auch nur Mittelwerte angibt. Es war nämlich nicht möglich, die Schichtdicke vor der Messung zu bestimmen, um für die erwähnte Feldstärke einen entsprechenden Spannungswert einstellen zu können. Durch das Absägen der Ecken für die Schliffherstellung bekommen die Schichten soviel Risse, daß sie keine Spannung mehr aushalten. Nimmt man aber für den Kurvenverlauf der Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke bei konstanter Feldstärke eine ansteigende logarithmische Gerade als gegeben an, so wäre dies eine eigentümliche Übereinstimmung mit dem Verhalten von Gasen und berechtigt somit die Annahme von Stoßionisierung.

Zum Abschluß der Messungen über den Feuchtigkeitseinfluß sei noch die Änderung der Leitfähigkeit vom äußersten Trocknungszustand des Eloxals mit zunehmender Wasseraufnahme besprochen. Fig. 9 zeigt eine für die technische Verwendung recht interessante Kurve. Der Logarithmus der Leitfähigkeit bei konstanter Spannung wurde aufgetragen in Abhängigkeit von der Zeit, während der die Probe nach vollständiger Trocknung in einer Raumatmosphäre von 75—80% rel. LF. lagerte. Daraus ist erkenntlich, daß schon nach

eine geringe Wasseraufnahme oder Unterschiede in der Temperatur eine stärkere Änderung der Leitfähigkeit. Außerdem mußten die Werte für  $\lambda$  aus anderen Kurven interpoliert werden, deren Verlauf auch nur Mittelwerte angibt. Es war nämlich nicht möglich, die Schichtdicke vor der Messung zu bestimmen, um für die erwähnte Feldstärke einen entsprechenden Spannungswert einstellen zu können. Durch das Absägen der Ecken für die Schliffherstellung bekommen die Schichten soviel Risse, daß sie keine Spannung mehr aushalten. Nimmt man aber für den Kurvenverlauf der Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke bei konstanter Feldstärke eine ansteigende logarithmische Gerade als gegeben an, so wäre dies eine eigentümliche Übereinstimmung mit dem Verhalten von Gasen und berechtigt somit die Annahme von Stoßionisierung.

kurzer Zeit die Probe ziemlich viel Feuchtigkeit aufgenommen hat, was sich durch einen starken Anstieg der Leitfähigkeit bemerkbar macht. Schon nach 24 Std. ist  $\Delta$  um 2 Zehnerpotenzen angestiegen. Die weitere Feuchtigkeitsaufnahme erfolgt dann wesentlich langsamer, bis nach etwa 5 Tagen  $\Delta$  konstant wird, also eine Sättigung eingetreten ist. Wenn es

also gelingt, z. B. durch Imprägnieren, die Feuchtigkeit von der Probe fernzuhalten, wird man die recht guten Isolationswerte des trocknen Eloxals aufrechterhalten können. Solche Imprägnierungen sind auch bereits von allen Unternehmungen, die sich mit der Herstellung des Eloxals befassen, versucht worden. Vom Lautawerk stammend, standen zwei imprägnierte Proben zur Verfügung, und zwar: L 6, nachbehandelt mit Leinöl und Wachs; L 7, nachbehandelt mit Bakelit und Wachs. Beide waren mit Wechselstrom oxydiert und  $14 \mu$  dick. Vor der Imprägnierung sind die Proben scheinbar nicht getrocknet worden, denn die Leitfähigkeit besonders der Probe 7 hat dieselbe Größenordnung wie die der

anderen Proben gleicher Schichtdicke. Fig. 10 zeigt  $\Delta$  in Abhängigkeit von der Spannung für beide Proben. Daß L 6 so sehr viel günstigere Werte hat, erklärt sich wohl daraus, daß die Imprägnierung mit Leinöl in der Hitze vor sich ging, wobei eine Trocknung der Oxydschicht möglich war, während L 7 bei niedriger Temperatur bakelisiert worden ist. Eine nachträgliche Trocknung hat natürlich keinen Zweck, da die Feuchtigkeit nicht mehr entweichen kann und die Wachsschicht vernichtet wird. Der geradlinige, steile Abfall der Leitfähigkeit bei niedrigen Spannungen kann

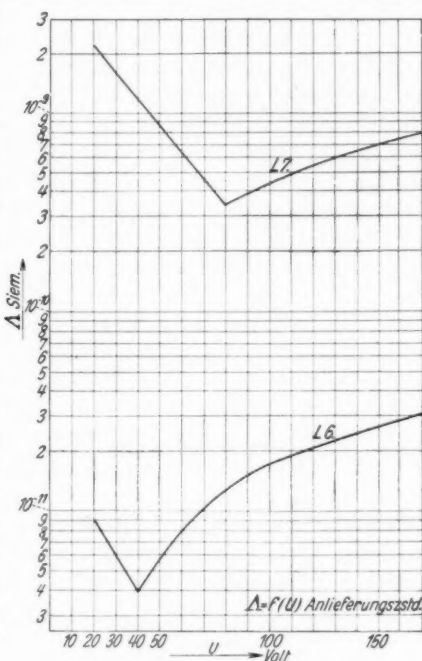


Fig. 10. Log. der absoluten Durchgangslleitfähigkeit abhängig von der Spannung bei mit Leinöl und Bakelit imprägnierten Proben

durch die Anwesenheit der Wachsschicht erklärt werden. Sie wird bei einer bestimmten Spannung durchgeschlagen. Dann schließt sich in einem scharfen Knick die bereits bekannte Charakteristik der eigentlichen Eloxalschicht an. Ein ähnliches Verhalten dieser beiden Proben hat auch H. Zauscher in bezug auf die Dielektrizitätskonstante festgestellt.

Verfasser hat selbst Imprägnierungen mit Parabernol- und Isobernollack im einfachen Tauchverfahren vorgenommen. Die Proben wurden gereinigt, getrocknet und auf ihren Isolationswert gemessen. Dann wurden sie 5 Min. in den Lack getaucht, der nach den Vorschriften der Lieferfirma<sup>1)</sup> verdünnt war. Kurz nach der Trocknung des Lacks erfolgte dann eine zweite Isolationsmessung, die für beide Lacksorten einen etwa um eine halbe Zehnerpotenz höheren Wert für  $\lambda$  ergab. Die Proben lagerten dann frei in der Zimmeratmosphäre und wurden von Zeit zu Zeit gemessen. Dabei zeigte es sich, daß das Leitvermögen selbst nach Wochen nicht zugenommen hatte. Das Ansteigen von  $\lambda$  nach dem Lackieren ist sicher auf eine gewisse Leitfähigkeit des Lacks selbst zurückzuführen. Vom technischen Standpunkt aus kann man aber diese Erhöhung ruhig in Kauf nehmen, wenn durch das Imprägnieren eine weitere Aufnahme von Wasser verhindert wird, was auch tatsächlich der Fall ist.

Um das Verhalten der Eloxalschichten bei höheren Temperaturen festzustellen, wurden die Proben zusammen mit der Elektrodenanordnung in einen elektrisch heizbaren Ofen gebracht und bis 300° C erwärmt. Trägt man für ungetrocknete Proben die absolute Leitfähigkeit  $\lambda$  in Abhängigkeit von der steigenden Temperatur bei jeweils konstanten Spannungswerten auf, so erhält man einen Kurvenverlauf, wie ihn Fig. 11 zeigt. Die Kurven steigen bis 40–60° C stark an, durchlaufen einen Höchstwert und fallen dann bis etwa 100° C wieder ab. Diese Höchstwerte hängen offensichtlich mit der Spannung und damit mit dem Durchfließen des Stroms zusammen. Sie werden mit zunehmender Spannung immer größer, bis bei 200 Volt ihr Maximum erreicht ist. Bei höheren Spannungen werden sie dann wieder kleiner, um dann endlich fast ganz zu verschwinden. An der Grenze zwischen dem ersten und zweiten Gebiet laufen die Leitwerte zusammen und geben die Möglichkeit, einen Mittelwert zu bilden. Dieser Wert hat für alle Proben unabhängig von der Schichtdicke die Größenordnung  $10^{-11} S$  bis etwa  $200^\circ$ . Auch weiterhin im dritten Gebiet verlaufen die Kurven für die einzelnen Spannungswerte so nah beisammen, daß ein mittlerer Leitwert er-

1) Langbein-Pfannhauser-Werke A. G. Leipzig.

rechnet werden kann. Läßt man die Probe sich im Ofen langsam abkühlen und mißt dann  $\Delta$  bei fallender Temperatur, so durchlaufen die Leitwerte im dritten und zweiten Gebiet fast die gleiche Kurve. Die Erscheinungen des ersten Gebietes treten jedoch, wenigstens bei dünnen Schichten, nicht mehr auf. Dies führte zu der Annahme, daß diese Eigentümlichkeiten auf Feuchtigkeitseinflüsse zurückzuführen sind. Es wurden daraufhin die gleichen Messungen bei vorher getrockneten Proben ausgeführt. Abgesehen davon, daß sich die Trocknung in einem um eine Zehnerpotenz kleineren Leitwert bei niederen Temperaturen äußert, treten die Maxima bei dünnen Schichten fast gar nicht mehr in Erscheinung. Bei dicken Schichten sind sie allerdings, wenn auch in verringertem Maße, noch deutlich ausgeprägt. Es wäre dies ein weiterer Beweis dafür, daß das Wasser aus den Schichten nicht entfernt werden kann, da es eingeschlossen ist. Diese Ansicht findet noch eine weitere Bestätigung, wenn man jetzt  $\Delta$  wieder bei fallender Temperatur mißt. Bei den dünnen Schichten ist dann kein Maximum mehr erkenntlich, während es bei den dicken Schichten wieder vorhanden ist, allerdings etwas niedriger, was auf eine weitere Trocknung schließen läßt.

Die im ersten Gebiet auftretenden bzw. nicht auftretenden Erscheinungen dürften das beste Anzeichen für eine wirklich trockene Schicht sein. Man erkennt, daß selbst die dünnen Schichten nach langem Aufenthalt im Vakuumofen noch nicht ganz getrocknet sind. Diese Restfeuchtigkeit läßt sich nur durch erhöhte Temperatur und gleichzeitigen Stromdurchgang entfernen. Der Strom bewirkt

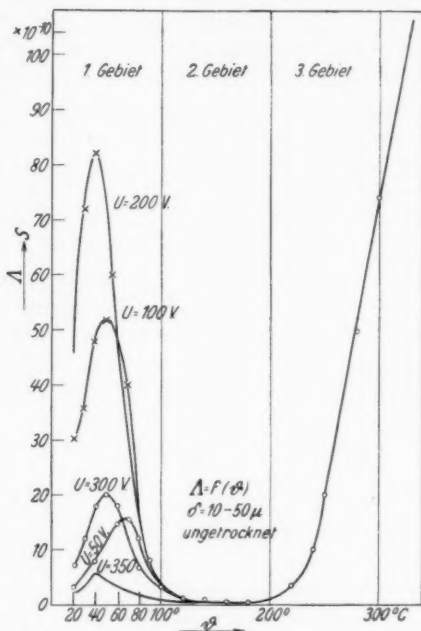


Fig. 11. Absolute Durchgangsleitfähigkeit abhängig von der Temperatur bei dünnen Schichten



nämlich sicher noch eine elektrolytische Zersetzung des Wassers in H und O, die als Gase entweichen können, und zerstört so noch die letzten Wasserspuren. Bei den dicken Schichten tritt eine solche Elektrolyse natürlich auch in den geschlossenen Poren auf, was zu der beobachteten Erniedrigung des Höchstwertes bei Abkühlung führt. Vollständig wird aber hier das Wasser wohl nicht zersetzt oder es kann sich wieder zurückbilden. Bei 100° ist es dann bereits in Dampf übergegangen, der durch seine eigene geringe Leitfähigkeit die des Eloxals nicht mehr nennenswert beeinflußt. Dies bestätigt auch ein weiterer Versuch. Die Probe wurde ohne Anlegen einer Spannung bis auf 100° erwärmt. Legt man dann ein elektrisches Feld an die Elektroden, so setzte die Kurve bei denselben Werten ein, wie sie in Fig. 11 bei 100° C auftreten und verlief dann ebenso wie vorher bei weiterer Temperaturerhöhung. Bei Rückgang der Temperatur fiel bei dünnen Schichten die Leitfähigkeit geradlinig auch unter 100° ab, bei den dicken Schichten wurde wieder ein Maximum durchlaufen.

A. Smekal (16) hat nun in einer zusammenfassenden Arbeit festgestellt, daß ein großer Teil der Dielektrika sich bei höheren Temperaturen untereinander ähnlich verhält. Der Verlauf der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur folgt in den meisten Fällen einer zweigliedrigen van't Hoff'schen Formel von der Form:

$$\lambda = A_1 \cdot e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 \cdot e^{-\frac{B_2}{T}}.$$

Um festzustellen, ob auch Eloxal sich ähnlich verhält, wurde in Fig. 12 der log der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen. Man sieht im zweiten und dritten Gebiet deutlich zwei verschieden steil ansteigende Geraden, die zwischen 180° und 190° C einen Übergangsbogen aufweisen. Die gebogene Kurve im ersten Gebiet rührt von den Maxima aus Fig. 11 her und hat in diesem Zusammenhang eigentlich keine Bedeutung. Sie ist nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet. Der wahre Verlauf bei ideal trockener Schicht dürfte durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet sein, deren Werte, wenigstens im Bereich der Fehlergrenzen, tatsächlich auch bei Abkühlung gemessen worden sind. Durch Interpolation läßt sich der Leitwert für Zimmertemperatur zu  $\lambda = 9 \cdot 10^{-13} \text{ S}$  ermitteln, was einer spez. Leitfähigkeit  $\lambda = 10^{-15} - 10^{-16} \text{ S/cm}$  entspricht. Die Konstanten  $A_1$ ,  $B_1$  und  $A_2$ ,  $B_2$  lassen sich nach Bildung der spez. Leitwerte aus den Kurven berechnen. Dabei beziehen sich  $A_1$ ,  $B_1$  auf die flach verlaufende Gerade im ersten und zweiten Gebiet und  $A_2$ ,  $B_2$  auf die steilere im dritten Gebiet.



Es ist:

$$A_1 = 6,0 \cdot 10^{-12},$$

$$B_1 = 2300$$

$$A_2 = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

$$B_2 = 7320$$

für eine mittlere Schichtdicke von 50  $\mu$ . Es ist weiter:

$$\frac{A_2}{A_1} = 0,7 \cdot 10^5$$

$$\frac{B_2}{B_1} = 3,18.$$

Aus dem Verlauf der Kurven und der Größe der Konstanten läßt sich nach Smekal schließen, daß Eloxal, wenigstens überwiegend, ein Ionenleiter ist; auch bereits bei Zimmertemperatur. Der Quotient  $A_2/A_1$  stimmt recht gut mit dem von Smekal ganz allgemein für Ionenleiter angegebenen in der Größenordnung von  $10^5$  überein, während  $B_2/B_1$  etwa 50% größer ist. H. Zauscher hat für die Konstanten wesentlich andere Werte erhalten, nämlich:

$$A_1 = 0,6 \cdot 10^{-10}$$

$$A_2 = 1,47 \cdot 10^{-3}$$

$$B_1 = 2128$$

$$B_2 = 10620,$$

dementsprechend:

$$\frac{A_2}{A_1} = 2,45 \cdot 10^7$$

und

$$\frac{B_2}{B_1} = 5.$$

Diese Werte sind wohl deswegen von den vom Verfasser gemessenen so abweichend, weil sie Zauscher lediglich aus dem Verlauf für eine Probe, nämlich L5, errechnet hat, die dazu noch mit Wechselstrom hergestellt und deswegen stark porös war. Verfasser dagegen hat eine Mittelwertskurve aus Messungen an einer großen Zahl von Gleichstromproben verschiedener Herkunft gebildet.

Aus dem exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist zu ersehen, daß der Temperaturkoeffizient des

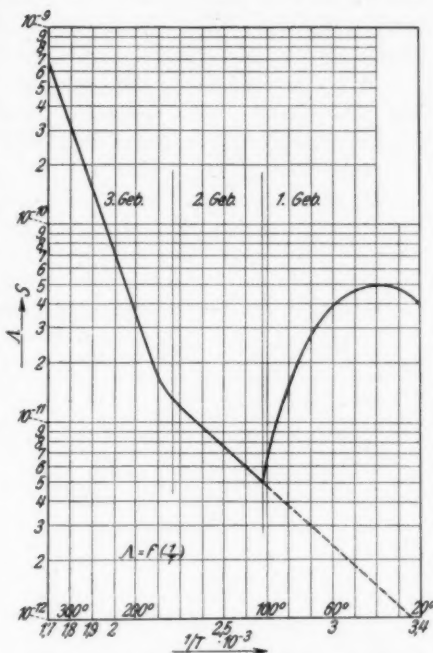


Fig. 12. Log. der absoluten Durchgangslleitfähigkeit abhängig vom reziproken Wert der absoluten Temperatur gültig für alle Schichtdicken

Widerstandes sich dauernd ändert. Man kann aber die logarithmische Kurve innerhalb kleiner Temperaturbereiche angenähert als Gerade auffassen und die Temperaturkoeffizienten für die Teilstücke berechnen. Sie sind negativ und ergeben im Bereich von  $20-170^{\circ}\text{C}$  eine durchschnittliche Erniedrigung des Widerstandes von  $1,2\%$ , und im Bereich von  $180-300^{\circ}$  von etwa  $2\%$  bei  $1^{\circ}\text{C}$  Temperaturerhöhung. Der negative, verhältnismäßig große Temperaturkoeffizient läßt auch Ionenleitung vermuten. Allerdings ist er nicht entscheidend; denn es sind auch Elektronenleiter mit negativem Temperaturkoeffizienten bekannt. Meist ist dieser dann aber in größeren Temperaturbereichen annähernd konstant und wesentlich kleiner.

Aus den vorliegenden Messungen über die Durchgangsleitfähigkeit des Eloxals läßt sich nun zusammenfassend sagen, daß es einen Vergleich mit anderen Isolatoren recht gut aushalten kann. Folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung des spez. Widerstandes  $\rho$  der gebräuchlichsten Isoliermaterialien zu dem des Eloxals. Die Werte sind den phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein 1927, HW II, 1061, entnommen.

Material	Spez. Widerstand Ohm · cm	Meßtemperatur in $^{\circ}\text{C}$
Schiefer . . . . .	$1 \cdot 10^8$	20—22
Fiber, hart . . . . .	$2 \cdot 10^{10}$	20—22
Glas, gewöhnlich . . .	$5 \cdot 10^{11}$ bis $5 \cdot 10^{13}$	20—22
Porzellan . . . . .	$3 \cdot 10^{14}$	20
	$4 \cdot 10^{13}$	97,5
	$1,7 \cdot 10^{11}$	160
	$2 \cdot 10^7$	400
Eloxal . . . . .	$4 \cdot 10^{15}$	20
	$8 \cdot 10^{14}$	100
	$1,1 \cdot 10^{14}$	200
	$9 \cdot 10^{12}$	300
Hartgummi . . . . .	$2 \cdot 10^{15}$	20
Glimmer . . . . .	$9 \cdot 10^{15}$	20

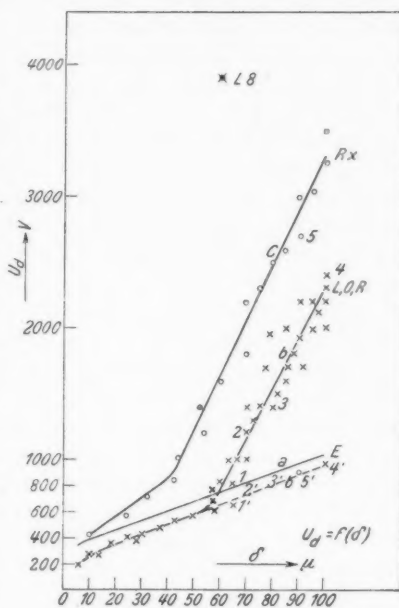
bei einer  
durchschnittl.  
Schichtdicke  
 $\delta = 50 \mu$

Man sieht, daß Eloxal schon in die Größenordnung guter Isolatoren wie Glimmer und Hartgummi hineinkommt. Ausgezeichnet wird es durch die geringe Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen, bei denen andere Isoliermaterialien entweder durch Zerstörung der Masse selbst oder durch zu hohe Leitwerte nicht mehr verwendbar werden. Leider bringt es aber die Eigenart des Eloxals mit sich, daß die Schichten bei höheren Temperaturen Risse erhalten, die durch die große Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium und Aluminiumoxyd bedingt sind. Diese Risse ändern

zwar an der Leitfähigkeit fast gar nichts, da sie ja mit nicht-leitender Luft ausgefüllt werden. Sie setzen aber die elektrische Festigkeit sehr herab.

c) Durchschlagsspannung in Abhängigkeit von Schichtdicke, Temperatur und Feuchtigkeit

Zur Messung der Durchschlagsspannung wurden dieselbe Elektrodenanordnung und dieselbe Schaltung benutzt wie für die Leitfähigkeitsbestimmung. Es wurden lediglich die großen Elektroden durch kleinere mit einer Fläche von  $7 \text{ cm}^2$  ersetzt. Die Messung erfolgte einschichtig. Die Spannung wurde so gesteigert, daß der Durchschlag etwa nach 2 Min. erfolgte. Nach jeder Messung wurden die Platten weitergeschoben und der Durchschlag an einer anderen Stelle der Probe erzwungen. Auf diese Weise konnten von jeder Probe 8—10 Werte aufgenommen werden, die dann gemittelt wurden. Werte, die mehr als  $\pm 15\%$  vom Mittel abwichen, wurden von der Durchschnittsberechnung ausgeschlossen. Als Anzeichen für den erfolgten Durchschlag wurde einerseits der plötzliche Anstieg des Stromes auf die Höhe des Kurzschlußstromes angesehen, andererseits der Zusammenbruch der Spannung am Voltmeter. Die so gemessene Durchschlagsspannung  $U_d$  ist in Fig. 13 in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die Proben befanden sich im Anlieferungszustand. Die Kurve *b* gibt die Werte der mit Gleichstrom hergestellten L-, O- und R-Schichten. Sie weist wieder bei der kritischen Schichtdicke von  $55\text{--}60 \mu$  einen Knick auf. Der lineare Verlauf der Durchschlagsspannung mit der Schichtdicke tritt auch bei anderen festen Dielektrika bei geringen Materialdicken auf. Auffallend ist



der große Unterschied zwischen den dünnen und dicken Schichten. Er führt zu der Annahme, daß es sich bei den dünnen Proben um Luftdurchschlag innerhalb der durchgehenden Poren handeln muß. In dem Buch von W. O. Schumann (17) sind Angaben gemacht über Messungen von F. Earhart (18) in dem Gebiet von  $\delta = 5 - 100 \mu$ . Diese Kurve (a) ist zum Vergleich in Fig. 13 eingetragen. Es ist festzustellen, daß sie zwar durchschnittlich um 100 Volt höher liegt als die Kurve b für Eloxal, daß sie aber beide nahezu parallel laufen. Reduziert man aber die Werte der Kurve (a) auf den mittleren Münchner Barometerstand von 715 mm, so fallen die beiden Kurven a und b fast zusammen. Daß in stark porösen Materialien, wie z. B. Papier, Luftdurchschlag auftritt, ist bekannt. Im allgemeinen liegen dann aber wegen des kleinen Porenquerschnitts die Werte höher, als es bei gleicher Schichtdicke für normale Luft entsprechen würde. Wenn bei den dünnen Eloxalschichten tatsächlich Luftdurchschlag vorliegt, was noch bewiesen wird, müßten also die Poren so weit sein, daß der Querschnittseffekt nicht auftreten kann, was durch Messungen von H. Zauscher bestätigt wird. Es ist auch eigenartig, daß die Verlängerung der b-Kurve bei  $100 \mu$  auf  $U_a = 950$  Volt stößt, ein Wert, der von anderen Forschern für Luft auch gemessen wurde. Eine wesentliche Besserung würde die Kurve c bedeuten. Sie stammt von den bereits erwähnten Rx-Schichten. Hier liegt der linke Ast der Kurve bis zu 30% höher als bei a, was wahrscheinlich eine starke Verkleinerung des Porenquerschnitts bedeuten würde. Auch ist der Übergang zum eigentlichen Materialdurchschlag in das Schichtengebiet von 40—45  $\mu$  verschoben. Es wäre somit denkbar, daß es gelingen könnte, Schichten herzustellen, bei denen nur Porendimensionen unter einer freien Weglänge auftreten.

Bei den dicken Schichten über 60  $\mu$  (bzw. 45  $\mu$ ) erfolgt dann erst der eigentliche Materialdurchschlag. Die Werte steigen mit  $\delta$  ziemlich stark an und streuen auch ganz erheblich mehr als bei den dünnen Schichten. Als erster Beweis für den Luftdurchschlag einerseits und den Materialdurchschlag andererseits mag der Unterschied im Charakter des Durchschlags gelten. Im dünnen Gebiet handelt es sich offensichtlich um rein elektrischen Durchschlag. Bei kurzzeitiger Stoßbeanspruchung in Höhe von  $U_a$  erfolgt der Durchschlag augenblicklich. Die Zeit für die Ionisierung der Luft ist so kurz, daß sie nicht in Erscheinung tritt. Ist  $U$  auch nur etwas kleiner als  $U_a$ , so erfolgt der Durchschlag nicht. Selbst nicht nach langen Zeiten. Eine merkliche Stromerhöhung ist auch kurz vor dem Durchschlag nicht zu beobachten.

Bei den dickeren Schichten handelt es sich dagegen sicher um einen Wärmedurchschlag. Legt man nämlich eine Spannung in der ungefähren Höhe des zu erwartenden  $U_a$  an, so erfolgt der Durchschlag erst nach einer gewissen Zeit von mehreren Sekunden. Der Strom steigt zuerst langsam, dann immer schneller an, was nur die Erwärmung mit sich bringen kann, bis die Materialzerstörung erfolgt. Diese Erscheinung ist auch zu beobachten, wenn  $U$  erheblich kleiner als  $U_a$ . Bei sehr langer Beanspruchung über Stunden und Tage kann auch dann ein Wärmedurchschlag erfolgen. Der Unterschied zwischen der Durchschlagsspannung bei kurzzeitiger Beanspruchung ( $U_{ak}$ ) und der bei langdauernder Beanspruchung ( $U_{al}$ ) ist für einige Proben gemessen worden und in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde  $U_{al}$  möglichst so eingestellt, daß die Zeit, nach der der Durchschlag erfolgte, ungefähr 10 Std. betrug. Der Unterschied von  $U_{al}$  gegen  $U_{ak}$  steigt mit wachsender Schichtdicke von 20 % bis auf 25 % an.

Probe Nr.	Dicke in $\mu$	$U_{ak}$ in Volt	$U_{al}$ in Volt	Unterschied in %	Be- anspruchungs- zeit in Stunden
O 23	60	800	640	20	10
O 24	67	1000	780	22	10,25
R 65	78	1700	1310	23	9,5
R 75	82	1500	1150	23,5	9,75
R 71	90	1920	1440	25	9
R 68	100	2300	1750	25	10
Rx 4	52	1400	1150	18	10
Rx 8	76	2300	1840	20	9,5
Rx 12	84	2600	2050	21	9,5

Das liegt daran, daß die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Stellen schlechter Wärmeabfuhr bei dickeren Schichten größer wird. Etwas günstiger liegen auch hier die Verhältnisse bei den Rx-Schichten. Ebenso ist auch bei diesen die Streuung der Meßwerte erheblich geringer.

Als weiterer Beweis für den Luftdurchschlag im dünnen Schichtengebiet mag folgender Versuch gelten: Wird durch geeigneten Vorwiderstand der Strom beim Durchschlag soweit begrenzt, daß keine Materialzerstörung erfolgt, so hält die Probe auch nach dem Durchschlag immer wieder die gleiche Spannung aus. Das bedeutet, daß der Funke in einer Pore übergeschlagen ist, ohne das angrenzende Oxyd zu beschädigen. Bei den dicken Schichten tritt aber immer eine Materialzerstörung auf, selbst bei äußerster Strombegrenzung. Sie kann allerdings so klein werden, daß die Probe

auch nach dem Durchschlag isoliert, aber dann nur den Luftwert aushält, der ihrer Dicke entspricht.

Eine Herabsetzung der Durchschlagsspannung bringen bei Zimmertemperatur Rillen und Unebenheiten mit sich. Sind diese nämlich bereits vor der Oxydation auf der Oberfläche des Aluminiumbleches vorhanden, so werden sie, wie bereits erwähnt, von der Oxydschicht formgetreu überzogen und nachgebildet. Es läßt sich dann beobachten, wie der Durchschlag mit größter Sicherheit stets in solchen Unebenheiten erfolgt, und zwar bei Spannungswerten, die bis 50 % niedriger sind als die normalen. Diese sehr unerwünschte aber leider recht häufige Erscheinung kann nur durch Kanten- bzw. Spitzenwirkung erklärt werden. Eine Herabsetzung der Durchschlagsspannung bei höherer Feuchtigkeit ist nicht beobachtet worden. Lediglich ganz nasse Proben zeigen ein um etwa 10 % kleineres  $U_d$ .

Eine wesentliche Änderung der Durchschlagsspannung ergibt sich allerdings bei höherer Temperatur. Legt man an eine dicke Probe im Ofen eine Spannung, die diese bei Zimmertemperatur ohne weiteres aushält, z. B. für eine 90- $\mu$ -Schicht 1000 Volt und steigert langsam die Temperatur, so erfolgt plötzlich schon bei 30–40° C ein Durchschlag, ohne daß vorher eine merkliche Stromerhöhung zu beobachten ist. Wird wieder durch einen Vorwiderstand der Strom begrenzt, um eine Zerstörung zu vermeiden, dann hält die Probe noch Spannung aus und schlägt ein zweites Mal bei ihrem Luftwert durch, also bei etwa 900 Volt. Es hat sich ein durchgehender Riß gebildet, der meist nur mit dem Mikroskop zu beobachten ist. Diese Rißbildung ist nicht zu vermeiden. Es läßt sich nur die Temperaturgrenze bei sehr langsamer Erwärmung bis auf etwa 80° C erhöhen. So kommt es, daß die vorher im Vakuumofen getrockneten Proben viel weniger Spannung aushalten.

In Fig. 13 bezeichnen die Zahlen: 1, 1', 2, 2' usw. zwei jeweils zusammengehörige Werte für ungetrocknete bzw. getrocknete und somit mit Rissen behaftete Proben. Alle Werte der getrockneten Schichten liegen ganz deutlich auf der geradlinigen Verlängerung der „Luftkurve“ der dünnen Schichten. Sie sind somit auch als Luftdurchschläge zu werten. Ebenso bekommen auch die R $x$ -Schichten Risse, deren Durchschlagswerte dann auch auf der gestrichelten Geraden liegen. Allerdings treten die Risse erst bei höheren Temperaturen auf als bei den anderen Schichten und zwar bei etwa 60° C. Bei sehr langsamer Erwärmung kommt man sogar auf über 100°. Sie dürften also elastischer sein und sich der Ausdehnung des Al besser anpassen.

Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurde die Durchbruchsfeldstärke  $\mathcal{E}_d$  errechnet und abhängig von der Schichtdicke in Fig. 14 aufgetragen. Der linke abfallende Ast der Kurve *b* zeigt einen Verlauf, wie er für Luft typisch ist. A. Gemant (19) hat für die Änderung der Durchbruchsfeldstärke mit dem Elektrodenabstand folgende Gleichung angegeben:

$$\mathcal{E}_d = \mathcal{E}_0 + \frac{b}{\sqrt{a}}$$

wobei  $a$  = Abstand,  $\mathcal{E}_0$  und  $b$  Konstanten.

Aus der von W. O. Schumann zusammengestellten Tabelle für Abstände von 0,01 cm bis 10 cm errechnet er für  $\mathcal{E}_0 = 23$  und für  $b = 7$ . Diese Gleichung soll noch für Abstände bis zu  $10 \mu$  gelten. Um dies zu prüfen, sind in der folgenden Tabelle die Werte zusammengestellt, die sich aus der Gemantschen Gleichung errechnen gegenüber den Werten, wie sie von Verf. gemessen worden sind.

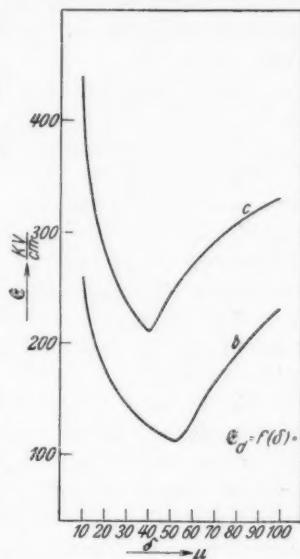


Fig. 14. Durchbruchsfeldstärke abhängig von der Schichtdicke

Abstand in $10^{-4}$ cm	$\mathcal{E}_d$ (errechnet) in kV/cm	$\mathcal{E}_d$ (gemessen) in kV/cm	$\frac{\mathcal{E}_d \text{ (err.)}}{\mathcal{E}_d \text{ (gem.)}}$
10	243	260	0,935
20	178	180	0,99
30	150	146	1,03
40	134	126	1,06
50	122	117	1,04

Man sieht, daß die Gleichung recht gut erfüllt ist. Die Abweichung beträgt nicht mehr als 6 %. Die Werte würden also gut in die Schumannsche Tabelle hineinpassen. Es ist folglich erwiesen, daß Luftdurchschlag vorliegt. Ja man könnte sogar die Möglichkeit erwägen, die Durchschlagsfestigkeit der Luft für noch geringere Elektrodenabstände mit Hilfe der Aluminiumoxydschichten zu messen.

Der rechte Ast der Kurve, also der eigentliche Materialdurchschlag beweist durch seinen steilen Anstieg den Wärmedurchschlag.



Bei einem rein elektrischen Durchschlag wäre nämlich in diesem Schichtengebiet noch ein einigermaßen konstanter Wert der Feldstärke zu erwarten. Die Kurve *c* zeigt die Werte für  $\mathcal{E}_a$  bei den *R x*-Schichten. Man sieht, daß recht beträchtliche Feldstärken erreicht werden.

Die mit Isober nol- und Parabernollack nachbehandelten Schichten weisen in ihrer Durchschlagsfestigkeit keine wesentliche Änderung auf. Die mit Isobernollack behandelten Proben ergeben bei dünnen Schichten etwa 30% höhere Werte von  $U_a$ . Es liegt aber trotzdem noch Luftdurchschlag vor, da die Kurve ebenfalls einen Knick aufweist. Der Lack ist also nur teilweise in die Poren eingedrungen. Wollte man eine wirklich namhafte Erhöhung von  $U_a$  erzielen, müßte unter Druck imprägniert werden. Die mit Parabernollack imprägnierten Schichten bringen im Luftdurchschlaggebiet keine Änderung und im anderen sogar eine erhebliche Verschlechterung.

Zu der Messung der Durchschlagswerte selbst ist noch zu bemerken, daß die Werte recht gut innerhalb der zugelassenen Streugrenzen reproduzierbar sind. Nur müssen die Schichten sorgfältig oxydiert werden und dürfen bei der Nachbehandlung keine Risse bekommen. Die Elektroden eignen sich für die Messung recht gut. Eine besondere Bevorzugung der Ränder bei den Entladungen war

Angaben von  $U_a$  der Verf.:

Schicht- dicke in $\mu$	E. Hermann (20) f. Alumilite	H. Schmitt (1)	Setoh u. Miyata (4)	H. Zauscher (8)	Verf.
7,5	230	—	—	—	—
10	—	—	230	—	260
11	—	—	—	300	270
12,5	320	—	—	—	—
14	—	196	—	305	300
15	—	203	—	—	310
17,5	370	—	—	—	—
21	—	280	350	—	360
25	430	—	—	—	—
27,5	440	—	600	—	—
30	—	294	—	417	420
35	475	—	—	—	—
40	—	—	—	473	490
48	—	370	1600	—	560
50	—	—	—	740	580
55	—	—	—	1100	620
60	—	—	—	1130	760
68	—	455	—	—	1050
80	—	—	—	—	1520
90	—	—	—	—	1900
96	—	—	—	1590	2140
100	—	—	—	—	2300



nicht zu beobachten. Da die Zinnfolie auf der Gummischeibe bei jedem Durchschlag ein kleines Loch bekommt, war die Verteilung der Funkenentladungen über die ganze Elektrode gut zu ermitteln. Einen Vergleich mit Durchschlagsmessungen anderer Autoren bringt vorstehende Tabelle.

Allen Ergebnissen gemeinsam ist der geradlinige Verlauf der Kurve in dem Gebiet der dünnen Schichten. Interessant ist ein Vergleich der von E. Herrmann (20) angegebenen Werte, die an Alumilite gemessen wurden. Sie liegen nur wenige Prozent höher als die des Verf. Berücksichtigt man aber den in München herrschenden geringeren Luftdruck (Durchschnitt 715 mm Hg), der die Luftdurchschläge beeinflusst, so erhält man fast genau die gleichen Werte, wie die von Herrmann angegebenen. Somit weist auch das teilweise als besser angeführte Alumilite in dünnen Schichten Luftdurchschlag auf. Zauscher beobachtete den Knick zwischen Luft- und Materialdurchschlag bereits zwischen 45 und 50  $\mu$ . Er stellt dann noch ein weiteres Knie der Kurve bei etwa 60  $\mu$  fest. Da er aber für den folgenden Verlauf nur einen einzigen Meßwert bei 96  $\mu$  angibt, dürfte dieser Teil der Kurve nicht reell sein. Eine kleine Unebenheit der Schicht ist wohl für den niedrigen Wert verantwortlich zu machen.

Verf. hat auch Messungen an vom Lautawerk gelieferten oxydierten Drähten gemacht. Eine gewisse Schwierigkeit war die Herstellung von geeigneten Elektroden. Ein um den Draht gewickeltes Aluminiumband, wie es H. Schmitt angibt, kam wegen der schlechten Kontaktmöglichkeit nicht in Frage. Es wurde folgende Anordnung hergestellt: Aus Eisenblech wurde ein kleines, oben offenes Kästchen angefertigt. Seine Maße betrugen  $50 \times 30 \times 25$  mm. In den Schmalseiten waren Fenster ausgeschnitten, die mit Weichgummi abgeschlossen wurden. Durch kleine Löcher in den Gummischeiben konnte der Draht quer durch das Gefäß gezogen werden. Dieses wurde mit einer leichtschmelzbaren Legierung nach einem Rezept aus den phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, HW I, 588, gefüllt. Kurz vor dem Erstarren wurde dann der Draht solange weitergeschoben, bis ein zu messendes gesundes Stück im Gefäß war. Die Messung erfolgte dann nach dem vollständigen Erkalten der Legierung. Die eine Elektrode bildete der Al-kern, die andere das Metall. Auf diese Weise war ein sehr inniger Kontakt gewährleistet, die Elektrodenoberfläche genau berechenbar und eine Rißbildung ausgeschlossen. Auch war ein Eindringen des schon breiig gewordenen Metalls in die Poren vermieden. Nach jeder Messung wurde durch leichtes Erwärmen bis auf etwa 60° C die Legierung wieder weich

gemacht und der Draht um 6—8 cm weitergeschoben. So konnte aus einer Reihe von Meßpunkten der Mittelwert bestimmt werden. Die Messungen ergaben größenordnungsmäßig dieselben Leitwerte wie die Platten. Auch die Durchschlagsspannungen paßten gut in die Kurve für Platten hinein. Es standen folgende Drähte zur Verfügung:

Drahtdurchmesser in mm	Schichtdicke in $\mu$
5	42
1,9	26—28
1	35—39

Aus der Verschiedenheit der Schichtdicke bei dem gleichen Draht ist zu erkennen, daß die Oxydation nicht gleichmäßig und sorgfältig genug vorgenommen ist. Die Durchschlagswerte lagen, wie zu erwarten, im „Luftgebiet“. Auch wenn die Drähte vor der Messung gebogen waren und deutliche Risse aufwiesen, änderte sich  $U_d$  nicht. So erklärt es sich auch, daß bei den Biegeversuchen, die H. Schmitt angibt,  $U_d$  sich nur wenig ändert, solange die Schichten dünner als  $50\mu$  sind. (Die Kurven *b* und *c* in der Haus-Ztschr. der VAW, Juni 1930, S. 76.) Seine Messungen an einer  $70\mu$ -Schicht geben ein wesentlich anderes Bild (Kurve *a*). Hier hält die Schicht in ungebogenem Zustand eine höhere Spannung aus, als wenn sie durch das Biegen mit Rissen behaftet ist, was auch in dieser Hinsicht mit Messungen des Verf. übereinstimmt.

#### d) Nachwirkungserscheinungen

Aus den bisherigen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die dielektrischen Eigenschaften stark von dem Gütezustand der Schichten beeinflußt werden. Für die folgenden Messungen wurde deshalb von Th. Rummel eine Reihe von Proben mit besonderer Sorgfalt hergestellt. Sie wurden nicht nachbehandelt, sondern nur unter Vermeidung geringster Beschädigungen im Exsikkator auf einen möglichst trockenen Zustand gebracht. Eine vollständige Trocknung mit erhöhter Temperatur im Vakuumofen wurde wegen der damit verbundenen Reißbildung nicht vorgenommen.

Mit der gleichen Schaltung wie bisher wurde zunächst der Verlauf des Stromes mit zunehmender Zeit bei konstanter Spannung für die verschiedensten Schichtdicken festgestellt. Es wird aber weiterhin, ebenso wie in den vorhergehenden Abschnitten, nur jeweils das Verhalten *einer* Probe als typisch für die Gesamtheit aufgezeigt, wenn sich bei den verschiedenen Schichtstärken nur zahlenmäßige

und keine charakteristischen Unterschiede zeigten. In Fig. 15 ist  $\log i = f(t)$  bei 200 Volt aufgetragen. Der erste Meßpunkt lag wegen der Trägheit des Galvanometers bei 10 Sek. Der Strom nimmt während der ersten  $1\frac{1}{2}$  Min. sehr stark ab, darauf langsamer bis etwa 10 Min. und strebt dann sehr langsam einem konstanten Endwert zu, der allerdings erst nach Tagen erreicht wird. Er beträgt etwa  $\frac{1}{5}$  des Anfangswertes. Experimentell konnte dieser Zeitpunkt

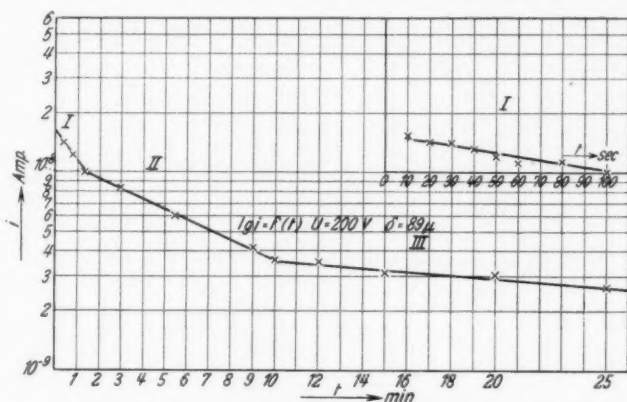


Fig. 15. Log. des Nachladestromes abhängig von der Zeit, gültig für alle Schichtdicken in halbtrocknetem Zustand

nicht ermittelt werden wegen der Inkonstanz der klimatischen Verhältnisse im Versuchsraum. Auffällig ist, daß der Strom nach einem Exponentialgesetz abfällt, dessen Konstanten sich in den einzelnen Zeitabschnitten ändern. Die Stromzeitkurven befolgen während dieser Zeitabschnitte das Gesetz:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{t}{T}} \quad \text{oder} \quad \ln i = \ln i_0 - \frac{t}{T}.$$

Aus den Kurven wurden folgende Konstanten errechnet:

Gebiet	$i_0$ Amp.	$T$ in Min.
I (10—90 Sek.)	$1,52 \cdot 10^{-8}$	3,45
II (1,5—10 Min.)	$1,18 \cdot 10^{-8}$	8,4
III (10—25 Min.)	$4,3 \cdot 10^{-9}$	51

Rückstandsbildung ist also festzustellen.

Mit den vorhandenen Mitteln war es nicht möglich, den Strom noch kurzzeitiger nach dem Einschalten zu messen. Es hat auch keinen Sinn, einen durch Extrapolieren ermittelten Wert  $i$  für  $t = 0$

als Einschaltwert einzusetzen. Der Strom fällt sicher von 0—10 Sek. noch steiler ab als im Gebiet I, so daß der wahre Einschaltstrom wesentlich größer sein muß.

Schaltet man nach einer bestimmten Zeit, nämlich dann, wenn der Ladestrom genügend konstant ist, die Ladespannung ab und schließt die Probe über das Galvanometer kurz, so ist ein deutlicher Rückstrom festzustellen. Seinen Verlauf zeigt Fig. 16. Die Richtung des Rückstromes ist entgegengesetzt der des Ladestromes,

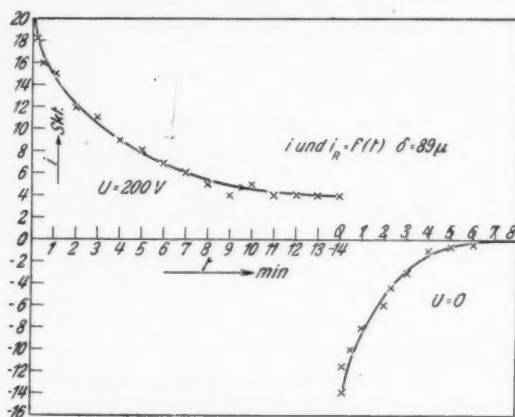


Fig. 16. Nachladestrom und Rückstrom abhängig von der Zeit, gültig für alle Schichtdicken in halbtrocknetem Zustand

seine Größe zu Beginn der Entladung etwa um  $\frac{1}{4}$  kleiner als der Einschaltwert des Ladestromes. Er fällt auch wesentlich schneller ab und zwar befolgt er dabei ein Exponentialgesetz über die ganze Zeit. Nach etwas mehr als der halben Ladezeit ist der Wert 0 erreicht. Verlängert man die Aufladezeit, so wird der Anfangswert des Rückstromes  $i_R$  größer und strebt offensichtlich dem Anfangswert des Ladestromes zu. Ebenso wird die Zeitkonstante größer und somit der Nullwert später erreicht. Diese Zeiten sind aber so lang, daß es nicht möglich war, diesen Zustand zu erhalten. Vermutlich wird dann wohl die Forderung des Superpositionsprinzips von Hopkinson erfüllt, daß die von den Lade- und Entladekurven eingeschlossenen Flächen gleich sind.

Einer weiteren Prüfung auf Gültigkeit dieses Prinzips galten Stromzeitaufnahmen bei sprunghafter Erhöhung der Spannung. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 17 bis 600 Volt eingetragen. Die jeweiligen Anfangswerte des Stromes bei  $\frac{1}{10}$  Sek. nach Ein-

schalten der Spannungen folgen angenähert dem Ohmschen Gesetz, während die Endwerte nach jeweils 10 Min. abhängig von der Spannung nach einem Exponentialgesetz ansteigen, wie es nach den Messungen aus Abschnitt IIIb nicht anders zu erwarten war. Aus den Kurven ist nur eine angenäherte Gültigkeit des Superpositionsprinzips festzustellen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in der

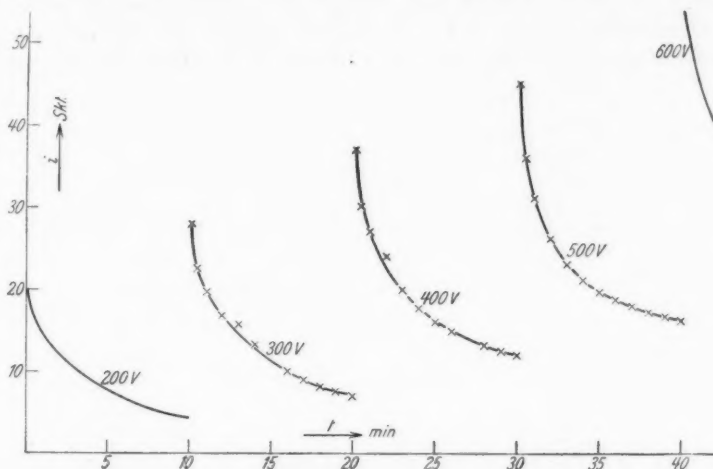


Fig. 17. Nachladestrom abhängig von der Zeit bei sprunghafter Erhöhung der Spannung

Inkonstanz der Verhältnisse bei längerem Stromdurchgang zu suchen. Wie zu Beginn des Abschnittes erwähnt, unterlagen der Messung nur Proben in halbfeuchtem Zustand. Durch den Stromdurchgang und die damit verbundene elektrolytische Zersetzung des Wassers ändert sich das Mengenverhältnis der Beimischungen Wasser und Luft dauernd. Die gesamte Nachladung ändert sich also nicht mehr nach einem einfachen Exponentialgesetz, sondern dauert länger an. Erst wenn durch die Einwirkungen höherer Spannungen und Ströme der größte Teil des Wassers verschwunden ist, oder dieses sich gasförmig in den Poren befindet, wird eine Konstanz der Mengenverhältnisse Luft und Wasser erreicht. Geht man nämlich mit der Spannung wieder herunter, nachdem die Probe eine längere Zeit hohen Potentialdifferenzen ausgesetzt war, so folgt der Strom auch bei 200 Volt zeitlich einer einzigen logarithmischen Geraden, ebenso wie bei den hohen Spannungen, wenn auch nur bis zu einer Zeit von etwa 20 Min. nach Abschalten der hohen Spannung. Nach längerem Ab-

schalten bilden sich allmählich die alten Verhältnisse bis zu einem gewissen Grade zurück.

In Anlehnung an die Arbeit von E. von Schweidler(21) wurde die Differenz zwischen dem Gesamtstrom  $i$  und dem Leitungsstrom  $a$  gebildet. Dabei wurde für  $a$  der Stromwert nach 15 Min. als genügend konstant eingesetzt. Es ist dann der Nachladestrom:  $y = i - a$ . In Fig. 18 ist  $\log y$  gegen  $\log t$  aufgetragen. Man sieht auch hier wieder drei Geraden bei den einzelnen Zeitabschnitten mit sehr verschiedener Neigung.  $y$  folgt also einer Potenzfunktion, deren Konstanten

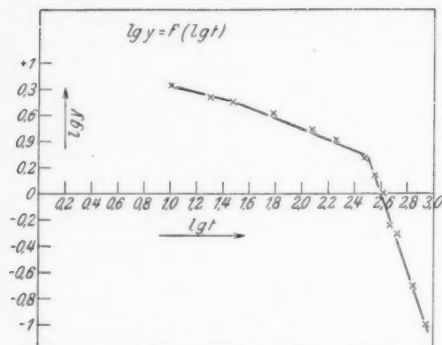


Fig. 18. Log. des Nachladestromes  $y$  abhängig vom Log. der Zeit

sich nach bestimmten Zeiten ändern. E. von Schweidler hat bei Glas und Glimmer eine durchlaufende Gerade gefunden. Diese Körper lassen sich aber in dieser Hinsicht mit dem porösen Eloxal nicht vergleichen. Eine solche Gerade würde vermutlich beim Aluminiumoxyd erst im Zustand vollkommener Trockenheit auftreten.

Bei der Messung der Rückströme konnte festgestellt werden, daß sich wahrscheinlich recht erhebliche Gegenspannungen in den Schichten ausbilden. Zur Messung dieser Rückspannungen wurde eine Elektrometerschaltung angewendet. Über einen Wippenschalter konnte die zwischen den Elektroden befindliche Probe aufgeladen werden. Nach einer bestimmten Ladezeit wurde dann abgeschaltet, einen Augenblick kurzgeschlossen, um die oberflächlichen freien Ladungen zu entfernen und die Elektrodenanordnung auf das Elektrometer geschaltet. Diese Schaltvorgänge wurden von Hand ausgeführt und beanspruchten dementsprechend eine längere Zeit, so daß der erste Meßpunkt erst nach einer Sekunde aufgenommen werden konnte. Der Ausschlag des Elektrometers gibt dann die in der Probe verbliebenen Rückspannungen in Größe und Richtung und ihren Ver-

lauf mit der Zeit an. Die Kapazität des Elektrometers beträgt ungefähr 50 cm und ist gegen die der Proben mit 2000—4000 cm zu vernachlässigen. Der Fehler, der durch Aufladen des Elektrometers durch die Ladung der Probe bei der Messung entsteht, beträgt daher nicht mehr als 2,5%. Diese Zeitabhängigkeit der Rückspannung  $U_R$  ist in Fig. 19 dargestellt. Trägt man  $U_R$  gegen den Log. der Zeit

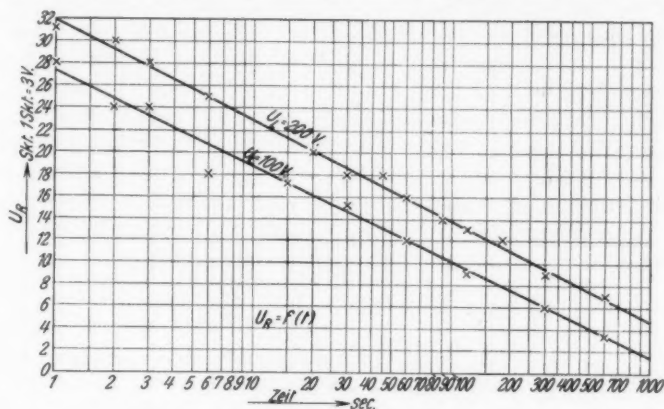


Fig. 19. Rückspannung abhängig von der Zeit.  
Bei verschiedenen Ladespannungen gültig für alle Schichtdicken

auf, so erhält man bei verschiedenen Ladespannungen  $U_L$  parallele Geraden. Es gilt das einfache Exponentialgesetz:

$$t = t_0 \cdot e^{-\beta U_R}.$$

Der Abfall der Geraden ist für alle Schichtdicken gleich. Aus den Kurven für 100 bzw. 200 Volt Ladespannung errechnet sich  $\beta_{100} = 0,27$  und  $\beta_{200} = 0,26$ . Der Neigungsfaktor ist also innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche, was auch noch für andere Ladespannungen gefunden wurde.  $t_0$  ergibt die Zeit, nach der  $U_R$  auf 0 abgeklungen ist, wenn man die Anordnung sich selbst überläßt. Diese Zeiten sind:  $t_{0,100} = 1490$  Sek. oder rund 25 Min. und  $t_{0,200} = 4040$  Sek. oder rund 65 Min. Aus dem Verlauf der Kurven läßt sich allerdings die Größe der Rückspannungen bei  $t = 0$ , also beim Abschalten der Ladespannungen nicht berechnen. Sofern man annehmen würde, daß die Exponentialfunktion bereits vom ersten Zeitmoment an gültig ist, ließe sich dieser Wert wenigstens näherungsweise ermitteln. Diese Annahme erweist sich aber als nicht richtig. Verfolgt man nämlich nach dem Anlegen der Spannung den Ausschlag des Elektrometers auf einem Registrierfilm, so bemerkt man zunächst



ein Anwachsen der Rückspannung bis zu einem Höchstwert, der nach etwas weniger als 1 Sek. erreicht wird. Dann erst erfolgt das Abklingen nach einer  $e$ -Funktion. Es ist also eine gewisse Zeit notwendig, bis die Rückspannung sich ausgebildet hat. Jedoch ist dieses Gebiet nicht genauer untersucht worden.

Weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Rückspannung geben die Kurven der Fig. 20. Für die Proben  $R\ 2 - R\ 10$  mit verschiedener Schichtdicke ist der Abfall von  $U_R$  mit wachsender Kurzschlußzeit ( $t_k$ ) logarithmisch aufgetragen. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß nach einer Ladezeit  $t_l = 60$  Sek. mit 200 Volt Spannung die Probe abgeschaltet und über eine Taste verschieden lange kurzgeschlossen wurde. Nach dem Kurzschluß wurde die Probe dann auf das Elektrometer geschaltet. Die Ladezeit von 60 Sek. war deshalb erforderlich, damit die Probe auch vollständig aufgeladen wird. Man erhält auch hier wieder Geraden. Allerdings laufen sie untereinander nicht alle parallel. Aus ihrem Gesetz:

$$t_k = t_{k_0} \cdot e^{-\gamma U_R} \quad \text{oder} \quad \gamma U_R = \ln \frac{t_{k_0}}{t_k}$$

lassen sich die Konstanten  $t_{k_0}$  = Kurzschlußzeit bis  $U_R = 0$  und der Neigungsfaktor  $\gamma$  zu folgenden Werten errechnen:

Nr.	Schichtdicke in $\mu$	$t_{k_0}$ Sek.	$\gamma$
$R\ 2$	19	6,8	0,52
$R\ 3$	30	39	0,54
$R\ 4$	40	207	0,55
$R\ 5$	70	125	0,35
$R\ 6$	80	230	0,34
$R\ 8$	85	305	0,33
$R\ 9$	89	473	0,34
$R\ 10$	92	569	0,34

Die Gleichung kann aber nur bis zu einer bestimmten minimalen Kurzschlußzeit gültig sein. Sie läßt sich nicht bis zu  $t_k = 0$  extrapolieren; denn für diesen Wert würde  $U_R = \infty$  werden, was physikalisch sinnlos wäre. Ebenso groß wie  $t_{k_0}$  muß dann auch die Zeit werden, bis der vorher gemessene Rückstrom auf 0 abgeklungen ist. Vergleicht man die Zeit aus Fig. 16 bis  $i_R = 0$  mit  $t_{k_0}$  für die gleiche Probe ( $R\ 9$ ) aus der Tabelle, so findet man eine recht gute Übereinstimmung, nämlich 480 Sek. gegen 473 Sek.

Aus den Kurven ist weiterhin zu entnehmen: Es besteht wieder ein deutlicher Unterschied im Verlauf der Rückspannungen zwischen dünnen und dicken Schichten. Die Kurven der dicken Schichten  $R\ 5 - R\ 10$  verlaufen unter sich parallel, während der Neigungsfaktor



der dünnen einen deutlichen Gang aufweist. Dazwischen ist ein Übergangsgebiet, das außerordentliche Streuwerte liefert und aus diesem Grunde hier nicht eingetragen ist. Es macht sich auch hier wieder die Änderung im Aufbau des Materials bemerkbar. Dies äußert sich auch, wenn man  $U_R$  abhängig von der Schichtdicke, abgelesen nach  $\frac{1}{10}$  Sek. Kurzschlußzeit, bei gleicher angelegter Spannung, aufträgt. Die Rückspannung steigt linear mit  $\delta$  an, sowohl bei den dünnen als auch bei den dicken Schichten.

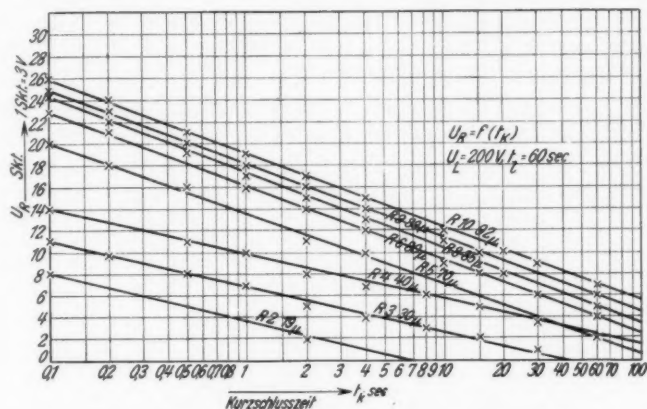


Fig. 20. Rückspannung abhängig von der Kurzschlußzeit bei verschiedenen Schichtdicken

Nur ist die Neigung der beiden Geraden etwas verschieden, außerdem sind sie im Übergangsgebiet zwischen 40 und 55  $\mu$  gegeneinander verschoben. Die Zunahme der Rückspannung mit der Schichtdicke scheint zunächst sehr unwahrscheinlich. Man könnte vermuten, daß die Anfangswerte bei Ausbildung der Maxima alle die gleiche Größe haben, daß dann aber der Abfall bei den verschieden dicken Proben auch verschieden steil verläuft. Aus Fig. 20 ist aber zu ersehen, daß die Kurven fast parallel laufen. Es besteht sonach kein ersichtlicher Grund, daß sich ihre Neigungsfaktoren bei Kurzschlußzeiten unter  $\frac{1}{10}$  Sek. wesentlich ändern.

Es bestand die berechtigte Annahme, daß die Größe der elektrischen Nachwirkungserscheinungen durch verschieden hohen Feuchtigkeitsgehalt des Eloxals beeinflußt wird. Aus bereits erwähnten Gründen war eine weitere Trocknung der Schichten nicht möglich. Es wurden also umgekehrt die Verhältnisse bei künstlich feucht gemachten Proben untersucht. Einige Proben lagerten 2 Tage in

einer Luft mit etwa 80% Feuchtigkeit. Die Messung der Rückstandserscheinungen ergab wesentlich niedrigere Werte von Rückströmen und Rückspannungen und einen schnelleren zeitlichen Verlauf derselben. Der allgemeine Charakter der Kurven war aber der gleiche wie bei den weniger feuchten Proben. Eine Gegenüberstellung gibt folgende Tabelle für Schichtdicken kleiner als  $50\mu$ :

Aufladespannung 200 Volt	halbtrockene Schichten	feuchte Schichten	feucht trocken
	gültig je nach Schicht- dicke		rund
Rückstrom:			
Größe bei Kurzschluß . . . . .	8—12 Skt.	2—4 Skt.	$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$
Abklingzeit . . . . .	4—7 Min.	0,5—2 Min.	$\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{2}$
Rückspannung:			
Größe nach $\frac{1}{10}$ Sek. Kurzschlußzeit	18—50 Volt	4—12 Volt	$\frac{1}{2}$
Abklingzeit . . . . .	etwa 10 Min.	3—5 Min.	$\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$

Proben, die ebenfalls 2 Tage in einem geschlossenen Gefäß dicht über Wasser hingen, also sehr feucht waren, zeigten keine Rückströme und fast keine Rückspannungen. Wenn überhaupt am Elektrometer ein Ausschlag erfolgte, verschwand er wieder so schnell, daß er zeitlich mit dem Auge nicht zu verfolgen war. Ein Abfallen des Ladestromes war nur bis zu 1 Min. nach Anlegen der Spannung zu bemerken. Dann stellte sich bereits ein konstanter Endwert ein. Vgl. dazu Kurve *a* in Fig. 6.

#### IV. Zusammenfassung

Es wurden die dielektrischen Eigenschaften von elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxydschichten (Eloxal) in dem Stärkebereich von  $10$ — $100 \cdot 10^{-4}$  cm mit Gleichspannung untersucht. Folgende Ergebnisse sind gefunden worden:

1. Die *Oberflächenleitfähigkeit* ist unabhängig von der Struktur des Stoffes und damit von seiner Herstellungsart. Sie ändert sich dagegen bei konstanter Spannung stark mit der Feuchtigkeit nach einem Exponentialgesetz. Andererseits ist sie aber auch bei konstanter Feuchtigkeit von der Spannung nach einem Potenzgesetz abhängig und wird erst bei größter Trockenheit der Oberfläche unabhängig von dieser. Zahlenmäßig schwankt der Oberflächenwiderstand je nach dem Feuchtigkeitsgrad der Umgebung von  $5 \cdot 10^8$  Ohm bei 100% rel. LF. bis  $1,5 \cdot 10^{12}$  Ohm bei 0% rel. LF.

2. Die *Durchgangsleitfähigkeit* hängt stark von der Herstellungsart des Eloxals ab. Es ist ein wesentlicher Unterschied im Verhalten dünner und dicker Schichten zu bemerken. Die Leit-

fähigkeit steigt mit der Spannung nach einer Exponentialfunktion an. Sie wird mit fortschreitender Trocknung um mehrere Zehnerpotenzen kleiner. Bei dicken Schichten ist augenscheinlich eine vollkommene Entfernung der in den Poren eingeschlossenen Feuchtigkeit nicht möglich. Der Durchgangswiderstand steigt bei dünnen Schichten linear, bei dicken exponentiell mit der Schichtdicke an. Das Poolesche Gesetz wird für hohe Feldstärken erfüllt. Die Konstanten ändern sich aber mit der Schichtdicke. Die Leitfähigkeit erreicht bei höheren Temperaturen durch Trocknung der Schicht außerordentlich niedere Werte und steigt erst über  $200^{\circ}\text{C}$  an. Ihr Verlauf folgt mit steigender Temperatur einer zweigliedrigen van't Hoffschen Formel. Die Konstanten stimmen mit den allgemein für Ionenleiter geltenden gut überein. Der spez. Durchgangswiderstand des vollkommen getrockneten Eloxals erreicht bei einer Schichtdicke von  $50\ \mu$  die Größe von  $4 \cdot 10^{15}\ \text{Ohm} \cdot \text{cm}$  bei  $20^{\circ}\text{C}$ .

3. Die *Durchschlagsspannung* ist ebenfalls im dünnen und dicken Schichtengebiet stark verschieden. Bei dünnen Schichten liegt Luftdurchschlag in den durchgehenden Poren vor, bei den dicken handelt es sich dagegen um Wärmedurchschlag. Die Durchschlagsspannung wird durch Feuchtigkeit nicht beeinflusst, hingegen durch Ribildungen bei höheren Temperaturen und bei Biegebeanspruchung der Schichten. Die Durchbruchfeldstärke folgt abhängig von der Schichtdicke bei dünnen Schichten der Durchschlagsfestigkeit der Luft bei Normaldruck. Sie erreicht die Werte  $260\ \text{kV/cm}$  bis  $117\ \text{kV/cm}$  für Schichtstärken von  $10\text{--}50\ \mu$  und bis  $330\ \text{kV/cm}$  bei  $100\ \mu$ .

4. Die Untersuchung der *Nachwirkungserscheinungen* ergab das Auftreten erheblicher Rückströme und Rückspannungen, die zeitlich logarithmisch abfallen. Der Verlauf der Stromzeitkurven läßt auf Rückstandsbildung schließen. Die Größe der Einschaltwerte konnte jedoch nicht ermittelt werden. Die Rückspannungen nehmen bei halbfeuchten Proben linear mit der Schichtdicke zu.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann, auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde, sei für sein Interesse und die stete Förderung vielmals gedankt. Dank gebührt fernerhin der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die zur Verfügung gestellten Instrumente und Meßeinrichtungen. An dieser Stelle sei auch nochmals den Ver. Alum.-Werken A. G., Frl. E. Ossanna und Herrn Th. Rummel für die Herstellung des Versuchsmaterials gedankt.

---

## Literaturverzeichnis

- 1) H. Schmitt u. L. Lux, Hauszschr. d. VAW. Heft 3. S. 75. 1930;  
4. 1932.
- 2) H. Ginsberg, Hauszschr. d. VAW. Heft 3. S. 81. 1930.
- 3) A. Günther-Schulze, Ztschr. f. phys. Chem. **143**. S. 62. 1929.
- 4) Shoji Setoh u. Akira Miyata, Mitt. Nr. 727 d. Univ. Tokio 1930.
- 5) A. Günther-Schulze u. H. Betz, Ztschr. f. Phys. **78**. S. 196. 1932;  
**73**. S. 580.
- 6) S. Gutin, Techn. physics of the USSR. **1**. Nr. 2. 1934.
- 7) Th. Rummel, Diss. München vorauss. 1936.
- 8) H. Zauseher, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 597. 1935.
- 9) Vorschriftenbuch des VDE. Berlin 1935, S. 371.
- 10) K. W. Wagner in: H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik.  
Berlin 1924. Verlag Springer.
- 11) A. Schwaiger, Elektrische Festigkeitslehre. S. 172. Berlin 1925. Verlag  
Springer.
- 12) U. Retzow, Die Eigenschaften elektrotechnischer Isoliermaterialien in  
graphischen Darstellungen. S. 18. Berlin 1927. Verlag Springer.
- 13) W. Weicker in: H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik.  
S. 119.
- 14) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Syst. Nr. 35, Teil B, Liefere-  
rung 1, 1933.
- 15) H. H. Poole, Phil. Mag. **32**. S. 112. 1916; **42**. S. 488. 1921.
- 16) A. Smekal, Ztschr. f. techn. Phys. **8**. S. 561. 1927.
- 17) W. O. Schumann, Elektr. Durchbruchfeldstärke von Gasen. Berlin  
1923. Verlag Springer.
- 18) F. Earhart, Phil. Mag. **6**. Bd. 1. S. 147. 1901.
- 19) A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe. Berlin 1930. Verlag  
Springer.
- 20) E. Herrmann, Schweiz. techn. Ztschr. 1933. S. 285.
- 21) E. von Schweidler, Ann. d. Phys. **24**. S. 711. 1907.

München, Technische Hochschule.

(Eingegangen 25. Januar 1936)

**Die äußere Form der Kristalle  
in ihrem Einfluß auf die Interferenzerscheinungen  
an Raumgittern**

Von M. v. Laue

Die elementare Theorie der Raumgitterinterferenzen wird in Hinblick auf die Kristallbegrenzung erweitert und zur Deutung gewisser Beobachtungen bei Elektronenbeugung verwandt.

§ 1. Das Problem

Die Theorie der Röntgeninterferenzen an Kristallen konnte meist ohne Schaden für die Anwendbarkeit deren Größe als so beträchtlich annehmen, daß die Interferenzpunkte, wie sie nach der elementaren Theorie herauskommen, „absolut scharf“ auftreten. Nur bei den Pulverdiagrammen war man bisweilen genötigt, die mangelnde Schärfe der Debye-Scherrer-Ringe durch Kleinheit der Kristallkörner zu deuten. Der Verf. hat selbst einmal ein Verfahren angegeben, um aus der Unschärfe die Korngröße zu ermitteln<sup>1)</sup>. Dabei aber handelt es sich aber lediglich um größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen den Körnern, deren Gestalten nur ungefähr denselben Habitus zu zeigen brauchen. Einen Einfluß einer bestimmten Kristallitform hat man meines Wissens bei Röntgenstrahlen nie beobachtet.

Anders bei den Elektronenstrahlen. Da bei ihnen schon weit kleinere Objekte einen erheblichen Beugungseffekt geben, benutzt man sie mit viel Erfolg zur Untersuchung von Oberflächen und dünnen Häuten, Dingen, deren Beugungswirkung für Röntgenstrahlen kaum beobachtbar wäre. Dabei haben in jüngster Zeit Lassen, sowie Kirchner und Lassen<sup>2)</sup> merkwürdig „sternförmige“ Interferenzflecke gefunden; diese gaben den Anlaß zur vorliegenden Untersuchung. Sie soll begründen, daß man in ihnen den Beweis für oktaedrische Form der kleinen Kristallite zu sehen hat, aus denen die Gold- und Silberschichten der genannten Autoren bestanden.

Die elementare Theorie der Raumgitterinterferenzen beschäftigt sich bekanntlich mit dem Vektor

$$(1) \quad \mathbf{h} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}$$

1) M. v. Laue, Ztschr. f. Krystallogr. **64**. S. 115. 1926.

2) H. Lassen, Phys. Ztschr. **35**. S. 172. 1934; F. Kirchner u. H. Lassen, Ann. d. Phys. [5] **24**. S. 113. 1935.

der sich aus dem Einheitsvektor  $\hat{s}_0$  in Richtung des einfallenden Strahles, dem Einheitsvektor  $\hat{s}$  und der Wellenlänge  $\lambda$  berechnet. Sie stellt ihn durch die zu den Gittertranslationen  $a_\alpha$  gehörenden reziproken Vektoren  $b_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) in der Form

$$(2) \quad \mathbf{h} = \sum A_\alpha b_\alpha$$

dar, so daß die  $A_\alpha$  als schiefwinklige Koordinaten im Raum des reziproken Gitters gelten können. Sie numeriert weiter die Zellen des Raumgitters mit drei ganzzahligen Indizes  $\nu_\alpha$  und fragt nach der Summe

$$(3) \quad S(A_\alpha) = \sum_{\nu} e^{2\pi i \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{\alpha}},$$

deren dreifache Summation über alle im Kristall vorkommenden Zellen auszuführen ist. Sie ist eine dreifach periodische Funktion des Ortes im Raum des reziproken Gitters; ihre Perioden haben den Betrag 1. Es interessiert am meisten ihr absoluter Wert, weil dessen Quadrat mit der im Beugungsbilde zu beobachtenden Intensität auf das engste verknüpft ist. Dieser absolute Wert ist am größten in den Punkten des reziproken Gitters d. h. für ganzzahlige Werte der  $A_\alpha$ . Sie ist aber eine stetige Funktion und hat um jeden Gitterpunkt einen Bereich, außerhalb dessen sie unter einem bestimmten Bruchteil des Maximalwertes liegt; wir nennen ihn den „Intensitätsbereich“ und vernachlässigen immer, was darüber hinaus liegt. Wegen der Periodizität von  $S$  ist dieser Bereich für jeden Gitterpunkt der gleiche. Wir werden ihn daher immer als nahe beim Nullpunkt  $A_\alpha = 0$  liegend betrachten, d. h. alle  $|A_\alpha| < \frac{1}{2}$  annehmen.

Die Bedeutung dieses Bereichs ergibt sich aus der Ewaldschen Konstruktion. Die Ausbreitungskugel, deren Mittelpunkt  $M$  um den Vektor  $-\frac{\hat{s}_0}{\lambda}$  gegen den Nullpunkt des reziproken Gitters verschoben ist, muß durch den den Gitterpunkt  $A_\alpha = m_\alpha$  ( $m_\alpha$  ganzzahlig!) umgebenden Intensitätsbereich hindurchgehen, soll der Interferenzpunkt  $m_\alpha$  sichtbar werden. Denn jeder Strahl von  $M$  nach einem in ihm liegenden Punkte der Ausbreitungskugel erhält durch die Gitterinterferenz die Intensität, welche durch das Quadrat des absoluten Betrages von  $S$  bestimmt ist. Es leuchtet ein, und Kirchner und Lassen haben es a. a. O. in Fig. 1 anschaulich gemacht, daß auf die Art die Umrisse des Intensitätsbereichs sich in der Form der Interferenzpunkte widerspiegeln.

Wir behaupten nun, daß die Form des Kristalls die Gestalt des Intensitätsbereichs bestimmt, und wollen einige besonders auffallende Züge dieses Zusammenhangs herausarbeiten.

Wir bemerken noch, daß der von einem beliebigen Punkte im Raumgitter der  $a_\alpha$  zur Ecke einer Zelle gezogene Fahrstrahl

$$r_\nu = \sum \nu_\alpha a_\alpha$$

ist, wobei die  $\nu_\alpha$  wieder die in (3) auftretenden ganzen Zahlen sind. Man kann somit die  $\nu_\alpha$  als zum Vektorensystem  $a_\alpha$  gehörende *kontravariante* Koordinaten auffassen. Wegen der Beziehungen

$$(a_\alpha b_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$$

zwischen den  $a_\alpha$  und  $b_\alpha$  und wegen (2) sind dann die  $A_\alpha$  die auf dasselbe System bezogenen *kontravarianten* Komponenten des Vektors  $b$ ; und die Summe  $\sum \nu_\alpha A_\alpha$  ist das skalare Produkt  $(r, b)$ . Die hinreichend bekannte Ableitung der Summe (3) aus der Gittertheorie beweist übrigens dasselbe.

## § 2. Verwandlung der Summe $S$ in ein Integral

Die Ausrechnung der Summe (3) ist elementar, wenn die Summationszahlen  $\nu_\alpha$  jede für sich einen bestimmten Bereich durchlaufen, d. h. wenn die Kristalle ein Parallelepiped mit Kanten parallel den  $a_\alpha$  ist. Für alle anderen Fälle ist die Verwandlung der Summe in ein Integral von entscheidender Bedeutung.

Wir betrachten das Integral

$$(4) \quad E(A_\alpha) = \int e^{2\pi i \sum \xi_\alpha A_\alpha} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3,$$

erstreckt über einen Bereich des Raumgitters der  $a_\alpha$ , welcher aus einer bestimmten Zahl  $N$  von ganzen Gitterzellen besteht, aber keinen Bruchteil einer Zelle an seiner Begrenzung enthält. Man kann es ohne weiteres zerlegen nach der Beziehung

$$E = \sum_{\nu} e^{2\pi i \sum \nu_\alpha A_\alpha} \int_{\text{Zelle}} e^{2\pi i \sum \xi_\alpha A_\alpha} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3.$$

Der eine Faktor ist ein Integral über die Zelle  $\nu_\alpha = 0$  des Gitters, der andere Faktor ist eben unsere Summe  $S(A_\alpha)$  für denselben Teil des Raumgitters. Die Integration über die Zelle läßt sich leicht ausführen; sie ergibt:

$$\prod_\alpha \left( \int_0^1 e^{2\pi i \xi_\alpha A_\alpha} d\xi_\alpha \right) = \prod_\alpha \left( e^{\pi i A_\alpha \frac{\sin \pi A_\alpha}{\pi A_\alpha}} \right),$$

so daß

$$(5) \quad |S(A_\alpha)| = \frac{\pi A_1}{\sin \pi A_1} \frac{\pi A_2}{\sin \pi A_2} \frac{\pi A_3}{\sin \pi A_3} |E(A_\alpha)|$$



wird. Das gilt streng mathematisch, führte uns aber kaum weiter, wenn uns nicht die Größe der Kristalle eine die Grenzpartien betreffende Ungenauigkeit gestattete. Wir wollen nämlich den Integrationsbereich von  $E$  „makroskopisch glätten“, d. h. so viel an Bruchteilen einzelner Zellen hinzutun oder fortlassen, daß die anfangs atomar-treppenförmige Begrenzung nunmehr eine einfache analytische Fläche wird. § 4 zeigt, daß sich dann das Integral  $E$  gerade für die natürlichen Kristallformen unschwer berechnen läßt.

Der Fehler, den wir hier begehen, ist für jeden abgeglätteten Treppenabsatz von der Größenordnung des von der Treppe und der abglättenden Fläche eingeschlossenen Volumens im Verhältnis zum Inhalt der Zelle; dies ist verglichen mit dem über das Volumen des Kristalls erstreckten Integral  $E$  unbedeutend, auch für die Gesamtheit aller dieser Fehler, zumal diese, ganz abgesehen von dem komplexen Phasenfaktor

$$e^{2\pi i \sum \xi_a A_a},$$

teils positiv, teils negativ ausfallen, je nachdem die Abglättung etwas zum Integrationsbereich hinzutut oder davon abschneidet. Selbst wenn der Fehler mathematisch bedenklich erschiene, wäre er physikalisch damit zu rechtfertigen, daß wir keine Bürgschaft besitzen, daß die Randatome eines Kristalls noch genau die bei der Summe (3) vorausgesetzte, dem Gittergesetz gehorchende Lage haben; wir können zur Zeit die wirklichen Verhältnisse gar nicht besser darstellen.

Unzulässig wird diese Näherung nur für ganzzahlige, von Null verschiedene Werte  $A_a$ , weil dann  $E$  nach Gl. (5) verschwinden muß, zumal  $S$  immer endlich ist. Dies aber trifft nur dann mit Sicherheit zu, wenn wir den ursprünglichen Integrationsbereich mit seinen treppenartigen Grenzen beibehalten. Jedoch braucht uns dieser Fall nicht zu beschäftigen, weil wir uns nach § 1 auf  $|A_a| < \frac{1}{2}$  be-

schränken. In dem so abgegrenzten Bereich schwankt  $\frac{\pi A_a}{\sin \pi A_a}$  zwischen 1 und  $\frac{1}{2}\pi$ ; jedoch wird der Intensitätsbereich meist erheblich kleiner, die Schwankung des genannten Faktors in ihm also ebenfalls wesentlich geringer sein. Streng gilt, daß alle Nullstellen von  $E$  auch solche von  $S$  sind. Mit sehr guter Annäherung kann man scharfe Maxima von  $|E|$  auch als solche von  $|S|$  betrachten, und man darf sogar die Definition des Intensitätsbereichs dahin umändern, daß außerhalb überall  $|E|$  klein sein soll gegen seinen Maximalwert für  $A_a = 0$ , der offenbar gleich der Zahl  $N$  der Zellen im Kristall ist.

Wie die  $v_a$  kontravariante Komponenten von  $r$ , sind die  $\xi_a$  in (4) kontravariante Komponenten des stetig veränderlichen Fahr-



strahls  $r$  vom Nullpunkt zum Aufpunkt. Führen wir statt der  $a_a$  als Grundvektoren drei zueinander senkrechte Einheitsvektoren ein, und beziehen wir sowohl die Komponenten von  $r$ , welche dann gewöhnliche rechtwinklige Koordinaten  $x_a$  werden, wie die Komponenten  $h_a$  von  $h$  auf diese, so bleibt das skalare Produkt

$$(6) \quad \sum_a r_a A_a = (r h) = \sum_a x_a h_a$$

ungeändert. Andererseits ist das Volumenelement gleich dem Zelleninhalt  $Z$  multipliziert mit  $d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3$ . Folglich wird

$$(7) \quad E(A_a) = \frac{1}{Z} \int e^{2\pi i (r h)} dx_1 dx_2 dx_3.$$

Dabei bleibt der Zusammenhang zwischen den  $A_a$  und dem Vektor  $h$  bestehen; nach (2) ist

$$A_a = (a_a h).$$

In (7) ist, abgesehen von dem konstanten Faktor  $Z$ , jeder Hinweis auf das Raumgitter verschwunden. In (5) gibt daher nur noch der wenig veränderliche Faktor

$$\frac{\pi A_1}{\sin \pi A_1} \frac{\pi A_2}{\sin \pi A_2} \frac{\pi A_3}{\sin \pi A_3}$$

von ihm Kunde.  $|S|$  hängt also nur noch wenig von der Gestalt der Gitterzelle ab, während die äußere Gestalt des Kristalls, die  $|E|$  bestimmt, den maßgebenden Einfluß darauf besitzt.

Wir wollen sogleich darauf hinweisen, daß auch der Strukturfaktor für die vorliegende Frage ohne größere Bedeutung ist. Für ein Gitter mit Basis tritt er ja multiplikativ zum absoluten Wert  $|S|$  hinzu. Er selbst ist der absolute Wert einer Summe von Exponentialfunktionen, deren jede sich auf ein Atom der Zelle bezieht. Die Zahl ihrer Summanden ist infolgedessen stets gering, besonders gegen die Zahl der Summanden in  $S$ , die bei den kleinsten Kristalliten in den obengenannten Versuchen noch  $10^4$  betragen dürfte. Obwohl er in dem Intensitätsgebiet veränderlich ist und keineswegs immer durch den für den nächsten Gitterpunkt (des reziproken Gitters) selbst geltenden Wert angenähert werden darf<sup>1)</sup>, kann er doch nie scharfe Maxima ergeben oder die Grenzen des Intensitätsbereichs merklich beeinflussen. *Den Intensitätsbereich und den Verlauf der Intensität*

1) Ist der Strukturfaktor z. B. für einen Gitterpunkt Null, so löscht er keineswegs den ganzen Intensitätsbereich in dessen Umgebung aus. Für kleine Kristallite können daher die Auslöschungsregeln, die für große Kristalle gelten, außer Kraft gesetzt sein.

in ihm bestimmt also fast ausschließlich die äußere Form des Kristalls. Die gelegentlich benutzte Bezeichnung „Kristallformfaktor“ für  $|S(A_a)|^2$  findet hierin eine neue Begründung<sup>1)</sup>.

### § 3. Allgemeine Sätze über den Intensitätsverlauf in der Nähe eines Gitterpunktes

Die Theorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen beim Licht besteht in der Auswertung eines Integrales über die beugende Öffnung, dessen absoluter Wert im Quadrat die Intensität im Beugungsbild ergibt. Sind  $x_1, x_2$  rechtwinklige Koordinaten in der Ebene der Öffnung,  $A_1, A_2$  ebensolche Koordinaten in der Brennebene des Beobachtungsfernrohrs in geeigneter (die Wellenlänge und Brennweite berücksichtigender) Einheit, gemessen vom Ort des geometrisch-optischen Bildes, so lautet dies Integral

$$\int e^{i(x_1 A_1 + x_2 A_2)} dx_1 dx_2.$$

Unser Integral  $E$  stellt, wie namentlich Gl. (7) zeigt, die dreidimensionale Erweiterung davon dar. Wie nun bei der Lichtbeugung gewisse allgemeine Sätze für das Verständnis der Beobachtungen meist wichtiger sind, als die Ausrechnung des genannten Integrals, so beginnen wir hier mit deren Übertragung auf unser Problem. Diese Sätze hat für die Beugung Straubel<sup>2)</sup> aufgestellt; den für uns wichtigsten (Satz VII) im Anschluß an unveröffentlichte Untersuchungen Abbes.

Satz I: Die Intensitätsfunktion  $|S|^2$  hat stets ein Symmetriezentrum im Punkt  $A_a = 0$ . Denn Vorzeichenumkehr an allen  $A_a$  führt nach (3) die Summe  $S$  in ihren konjugiert komplexen Wert über.

1) Als Faktor erscheint  $|S|^2$  neben Struktur- und Atomformfaktor, sobald man den Intensitätsausdruck vollständig hinschreibt. Freilich hat der Kristallformfaktor im Gegensatz zu den anderen keine Bedeutung für die Gesamtintensität eines Interferenzfleckes. Denn diese entsteht durch Integration nach den  $A_a$  von  $-\frac{1}{2}$  bis  $+\frac{1}{2}$ , und es ist, unabhängig von der Kristallform

$$\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} |S(A_a)|^2 dA_1 dA_2 dA_3 = N,$$

d. h. gleich der Zahl der Zellen.

2) R. Straubel, Diss. Jena 1888, Wied. Ann. 56. S. 746. 1895. Vgl. auch Handb. d. Experimentalphys. 18. S. 305 u. f.

Satz II: Jedes Symmetrieelement der äußeren Gestalt, welches auch Symmetrieelement des Raumgitters ist<sup>1)</sup>, ist ebenfalls Symmetrieelement für die Intensitätsfunktion  $|S|^2$ . Denn ein Symmetrieelement des Gitters erlaubt den Ersatz der Translationen  $a_a$  durch völlig gleichwertige Translationen  $a'_a$ ; dieser bedingt in (3) den Übergang zu neuen Summationszahlen  $v'_a$  und neuen Komponenten  $A'_a$  des Vektors  $h$ . Dabei bleibt aber das skalare Produkt

$$\sum v_a A_a = \sum v'_a A'_a$$

für jeden Summanden unverändert. Tritt nun dasselbe Symmetrieelement in der äußeren Form auf, so ist der Summationsbereich für die  $v'_a$  derselbe, wie für die  $v_a$ . Folglich gilt:

$$S(A_a) = S(A'_a).$$

Dieser Satz gilt in voller Strenge auch unter Berücksichtigung des Strukturfaktors. Jedoch schließen wir aus dem letzten Satz von § 2, daß es auf ihn und auf die Form der Gitterzelle viel weniger ankommt, als auf die äußere Form des Kristalls; in guter Annäherung genügt es also, wenn das fragliche Symmetrieelement sich in dieser äußert.

Wegen Satz I hat die Intensitätsfunktion unter Umständen eine höhere Symmetrie als der Kristall.

Satz III: Hat der Kristall seiner Gestalt nach ein Symmetriezentrum, so gibt es im Intensitätsbereich Flächen  $F(A_1, A_2, A_3) = 0$  verschwindender Intensität. Man kann dann nämlich das Symmetriezentrum zum Anfang der Zählung der Gitterzellen machen (eine Verlegung des Anfangspunktes läßt den absoluten Betrag  $|S|$  unverändert), was ein identisches Verschwinden des imaginären Anteils von  $S$  zur Folge hat. Wo der reelle Anteil Null ist, ist infolgedessen auch  $|S| = 0$ .

Ohne das Symmetriezentrum gibt es höchstens Linien mit verschwindender Intensität.

Satz IV: Vergrößerung des Kristalls um die Faktoren  $p_a$  in den Richtungen  $A_a$  bedingt Zusammenziehung des Intensitätsbereichs um die Faktoren  $p_a^{-1}$  in den Richtungen  $b_a$ .

Beweis: Bezeichnen wir das Integral  $E$ , wie es sich nach der Vergrößerung berechnet, mit  $E(p_a, A_a)$ , das ursprüngliche dementsprechend mit  $E(1, A_a)$ , so unterscheiden sich nach (4) beide nur

1) Es kommen natürlich nur die Symmetrieelemente der Punktgruppe in Betracht, welche dem Raumgitter zugeordnet ist.

durch die Vergrößerung des Integrationsbereichs für die  $\xi_a$ . Diese aber kann man rückgängig machen, wenn man zu den Integrationsveränderlichen  $\xi'_a = p_a^{-1} \xi_a$  übergeht. Daraus folgt dann unmittelbar:

$$E\left(p_a, \frac{A_a}{p_a}\right) = p_1 p_2 p_3 E(1, A_a).$$

Für die Summe  $S$  gilt nach (5) das Entsprechende nur, insofern man wegen Kleinheit des Intensitätsbereichs von der Veränderlichkeit der drei Sinusquotienten absehen kann. Jedoch kann man den Intensitätsbereich, wie in § 2 besprochen, mit geringer Vernachlässigung auch mittels des Integrals  $E$  definieren.

Nach (7) entspricht übrigens die Dehnung um Faktoren  $p_a$  in irgendwelchen zueinander senkrechten Richtungen ein Zusammenziehen des Intensitätsbereichs um  $p_a^{-1}$  in denselben Richtungen.

Die Ausrechnung des Integrals  $E$  nach (7) ergibt unmittelbar:

Satz V: *Ist der Kristall eine flache Scheibe, so hat der Intensitätsbereich eine besonders große Ausdehnung senkrecht zu ihr<sup>1)</sup>.*

Satz VI: *Ein Loch im Kristall ergibt, wenn es gegen ihn klein ist, dieselbe Intensitätsfunktion  $|S|^2$ , wie ein es gerade ausfüllender Kristallit, abgesehen von einem dem Nullpunkt eng anliegenden Bereich (Babinetsches Prinzip).* Denn verstehen wir unter  $S_1$  die Summe (4), erstreckt über das Loch, unter  $S_2$  dieselbe, erstreckt über den Rest des Kristalls, und unter  $S$  die Summe für den lochfreien Kristall, so gilt

$$S = S_1 + S_2.$$

Nach Satz IV ist aber der Intensitätsbereich von  $S$  klein gegen den von  $S_1$ . Im letzteren gilt also, soweit er den von  $S$  überragt,

$$-S_1 = S_2 \quad \text{oder} \quad |S_1| = |S_2|.$$

Satz VII: *Hat der Kristall eine ebene Grenzfläche, so hat sein Intensitätsbereich einen stachelartigen Auswuchs in der zu ihr senkrechten Richtung. (Abbescher Satz.)*

Aus einem Kristall, dessen Begrenzung ein Symmetriezentrum hat, sonst aber beliebig ist, schneiden wir eine planparallele Scheibe heraus, die dasselbe Symmetriezentrum besitzt. Wir bilden die Summe  $S$  für den nunmehr aus zwei getrennten Stücken bestehenden Kristall, indem wir die für je ein Stück gebildeten Summen mit  $S_1$  und  $S_2$  bezeichnen. Natürlich ist

$$S = S_1 + S_2.$$

1) Wir wiederholen hier diesen in der Literatur über Elektronenbeugung schon bekannten Satz, um den zu dem neuen Satz VII führenden Gedankengang vollständig zu geben.

Nun sind aber  $S_1$  und  $S_2$  konjugiert komplex, sofern wir das Symmetriezentrum zum Anfangspunkt für die Zählung der  $v_a$  machen. Es ist also der reelle Teil von  $S_1$  gleich  $\frac{1}{2}S$ . Nach Satz VI und V hat aber  $S$  einen in Richtung senkrecht zur Platte stark verlängerten Intensitätsbereich. In ihm kann auch der reelle Teil von  $S_1$ , also auch  $|S_1|$ , nicht überall unmerklich klein sein. Zugleich haben beide Teile eine ebene Begrenzungsfläche erhalten.

Dies hindert nicht, daß den fraglichen Intensitätsbereich Flächen verschwindender Intensität durchziehen. Wir definierten den Intensitätsbereich nicht dadurch, daß die Intensität in ihm überall eine gewisse Größe hat, sondern dadurch, daß dies *nirgends außerhalb* der Fall ist.

Wie schon aus Satz I hervorgeht, entspricht jedem „Stachel“ ein ganz gleich beschaffener in der Gegenrichtung.

Wie ausgeprägt solche „Stacheln“ sind, zeigt für den zweidimensionalen Fall das Beugungsbild des gleichseitigen Dreiecks, wie es Scheiner und Hirayama, sowie Straubel, photographiert haben<sup>1)</sup>. Es hat drei Paare entgegengesetzt gerichteter „Stacheln“; jedes Paar steht auf einer Seite senkrecht.

#### § 4. Berechnung des Integrals $E$ für Kristalle mit ebenen Grenzflächen

In Gl. (7) genügt der Integrand

$$\varphi = e^{2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{h})}$$

der Differentialgleichung

$$(8) \quad \Delta\varphi + 4\pi^2\mathbf{h}^2\varphi = 0.$$

Ersetzt man ihn aber durch  $\Delta\varphi$ , so liefert der Gauss'sche Satz unmittelbar die Darstellung von  $E$  durch ein Oberflächenintegral:

$$(9) \quad E = \frac{i}{2\pi Z\mathbf{h}^2} \int \mathbf{h}_n e^{2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{h})} d\sigma.$$

$n$  bedeutet die innere Normale des Flächenstücks  $d\sigma$ .

Dieser Ausdruck bleibt auch für  $\mathbf{h} = 0$  endlich. Für kleine Beträge von  $\mathbf{h}$  wird nämlich

$$\begin{aligned} \int \mathbf{h}_n e^{2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{h})} d\sigma &= \int \mathbf{h}_n (1 + 2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{h})) d\sigma \\ &= 2\pi i\mathbf{h}^2 \int \mathbf{r}_h \cos(\mathbf{n}, \mathbf{h}) d\sigma = -2\pi i\mathbf{h}^2 \int dx_1 dx_2 dx_3. \end{aligned}$$

1) J. Scheiner u. S. Hirayama, Abhandlungen der Berliner Akademie, 1894, Anhang. R. Straubel, Wied. Ann., a. a. O., vgl. auch Handb. d. Experimentalphys. 18. S. 307.

Denn wegen der Unabhängigkeit des Vektors  $\mathfrak{h}$  von den Integrationsveränderlichen ist

$$\int \mathfrak{h}_n d\sigma = - \int \operatorname{div} \mathfrak{h} dx_1 dx_2 dx_3 = 0,$$

und  $\mathfrak{r}_n \cos(n, \mathfrak{h})$  ist die  $n$ -Komponente eines Vektors, der, wenn wir für den Augenblick  $x_1$  in die Richtung  $\mathfrak{h}$  legen, nur eine  $x_1$ -Komponente vom Betrage  $x_1$  hat, dessen Divergenz folglich gleich 1 ist. Dies gilt nicht mehr, wenn wir beliebige Teile der Begrenzung herausgreifen und das Integral (9) für sie berechnen.

Gehört nun zur Berandung ein ebenes Stück  $F$ , so läßt sich sein Anteil an dem Integral in (9) leicht angeben, weil  $\mathfrak{h}_n$  auf ihm konstant ist. Dieser Anteil ist

$$(10) \quad E_F = \frac{i \mathfrak{h}_n}{2\pi Z \mathfrak{h}^3} \int_F e^{2\pi i (\mathfrak{r} \mathfrak{h})} d\sigma.$$

Zerlegen wir ferner den Vektor  $\mathfrak{r}$  in einen zu einem festen Punkt  $P$  der Fläche führenden Vektor  $\mathfrak{r}_P$  und einen von  $P$  zum Aufpunkt führenden Vektor  $\mathfrak{r}'$ , so wird

$$(10') \quad E_F = \frac{i \mathfrak{h}_n e^{2\pi i (\mathfrak{r}_P \mathfrak{h})}}{2\pi Z \mathfrak{h}^3} \int_F e^{2\pi i (\mathfrak{r}' \mathfrak{h})} d\sigma.$$

Hier hat  $|E_F|$  bei vorgegebenem  $|\mathfrak{h}|$  einen größten Wert

$$\frac{F}{2\pi Z |\mathfrak{h}|},$$

wenn  $\mathfrak{h}$  auf  $F$  senkrecht steht, also  $(\mathfrak{r}' \mathfrak{h}) = 0$  ist; mit wachsendem  $|\mathfrak{h}|$  nimmt er wie  $|\mathfrak{h}|^{-1}$  ab. Drehen wir  $\mathfrak{h}$  bei konstantem Absolutwert aus dieser Lage heraus, so nimmt  $|E_F|$  notwendig ab; um so schneller, je größer die Fläche  $F$  ist. Gekrümmte Oberflächenstücke lassen sich nun durch viele, kleine, ebene Stücke beliebig annähern. Wegen ihrer Kleinheit hat der Anteil eines solchen Stücks kein derartiges ausgeprägtes Maximum. Wir finden hier also einen zweiten Beweis für den Abbeschen Satz (Satz VII), daß jedem ebenen Stück der Berandung ein „Stachel“ des Intensitätsbereichs entspricht.

Hat der Kristall seiner Gestalt nach ein Symmetriezentrum, so entspricht auf seiner Berandung dieser Ebene  $F$  ein gleichgroßes ebenes Stück  $F'$ . Jedem Vektor  $\mathfrak{r}$ , der vom Symmetriezentrum zu einem Punkte von  $F$  führt, entspricht ein Vektor  $-\mathfrak{r}$  zu einem Punkte

von  $F'$ . Deswegen, und weil  $\mathfrak{h}_n = -\mathfrak{h}_{n'}$  ist, ergeben nach (10) beide Flächen als Anteil am Integral in (9):

$$(10a) \quad E'_F = -\frac{\mathfrak{h}_n}{\pi Z \mathfrak{h}^2} \int_{F'} \sin 2\pi(\mathfrak{r} \mathfrak{h}) d\sigma.$$

Die Integration ist hier nur über  $F$  auszuführen.

Die natürlichen Kristallformen sind von lauter Ebenen begrenzt und haben daher gerade Kanten. Für sie kann man die Berechnung des Integrals  $E$  vollständig ausführen. Verlegen wir nämlich die  $x_3$ -Achse in die Richtung der inneren Normalen  $n$  von  $F$ , so wird nach (10):

$$E_F = -\frac{i \mathfrak{h}_n e^{2\pi i x_3 \mathfrak{h}_2}}{2\pi Z \mathfrak{h}^2} \int_{F'} e^{2\pi i (x_1 \mathfrak{h}_1 + x_3 \mathfrak{h}_2)} dx_1 dx_2,$$

und nach (10a):

$$E'_F = -\frac{\mathfrak{h}_n}{\pi Z \mathfrak{h}^2} \int_F \sin 2\pi(x_1 \mathfrak{h}_1 + x_2 \mathfrak{h}_2 + x_3 \mathfrak{h}_3) dx_1 dx_2.$$

In beiden Integralen gehorcht der Integrand der Differentialgleichung:

$$-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_2^2} + 4\pi^2(\mathfrak{h}_1^2 + \mathfrak{h}_2^2)\varphi = 0.$$

Ersetzen wir ihn also durch seine Deltaableitung, so liefert der Gausssche Satz, indem wir sogleich die zu  $F$  tangentielle Komponente  $\mathfrak{h}_t$  einführen, für welche

$$\mathfrak{h}_t^2 = \mathfrak{h}_1^2 + \mathfrak{h}_2^2$$

ist:

$$(11) \quad E_F = -\frac{\mathfrak{h}_n}{4\pi^2 Z \mathfrak{h}^2 \mathfrak{h}_t^2} \int \mathfrak{h}_v e^{2\pi i(\mathfrak{r} \mathfrak{h})} ds.$$

$$(11a) \quad E'_F = -\frac{\mathfrak{h}_n}{2\pi^2 Z \mathfrak{h}^2 \mathfrak{h}_t^2} \int \mathfrak{h}_v \cos 2\pi(\mathfrak{r} \mathfrak{h}) ds.$$

In beiden Gleichungen ist die Integration über den Rand von  $F$  (nicht auch über den der Gegenfläche  $F'$ ) auszuführen und  $v$  ist die innere Normale des Randelementes  $ds$ . Ein Grenzübergang gleich dem bei (9) ausgeführten beweist, daß die rechten Seiten von (11) und (11a) auch dann endlich bleiben, wenn  $\mathfrak{h}$  zu  $F$  senkrecht steht, also  $\mathfrak{h}_v$ ,  $\mathfrak{h}_s$  und  $\mathfrak{h}_t$  gleichzeitig Null sind, während  $\mathfrak{h}^2$  endlich bleibt. Dies gilt jedoch nicht für beliebige Teile der Berandung, sondern nur für die ganze. Ist  $L$  eines ihrer geradlinigen Stücke ( $L$  bedeute zugleich dessen Länge), so ist auf ihm  $\mathfrak{h}_v$  konstant, und



sein Anteil an  $E_F$  oder  $E'_F$  beträgt, sofern der Vektor  $\mathfrak{R}$  zum Mittelpunkt von  $L$  führt:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{F,L} &= - \frac{\mathfrak{h}_a \mathfrak{h}_r}{4 \pi^2 Z \mathfrak{h}^2 \mathfrak{h}_t^2} e^{2 \pi i (\mathfrak{R} \mathfrak{h})} \int_{-\frac{1}{2} L}^{+\frac{1}{2} L} e^{2 \pi i \mathfrak{h}_s s} ds \\ &= - \frac{\mathfrak{h}_a \mathfrak{h}_r L}{4 \pi^2 Z \mathfrak{h}^2 \mathfrak{h}_t^2} e^{2 \pi i (\mathfrak{R} \mathfrak{h})} \frac{\sin \pi L \mathfrak{h}_s}{\pi L \mathfrak{h}_s} \end{aligned} \right.$$

$$(12a) \quad E'_{F,L} = - \frac{\mathfrak{h}_a \mathfrak{h}_r L}{2 \pi^2 Z \mathfrak{h}^2 \mathfrak{h}_t^2} \cos 2 \pi (\mathfrak{R} \mathfrak{h}) \frac{\sin \pi L \mathfrak{h}_s}{\pi L \mathfrak{h}_s}.$$

Natürlich läßt sich (12a) auch aus (12) herleiten; denn beim Übergang von der Kante  $L$  zur Gegenkante wechseln  $\mathfrak{h}_a$  und  $\mathfrak{h}_r$  ihr Zeichen, desgleichen geht  $\mathfrak{R}$  in  $-\mathfrak{R}$  über. Nur gewisser Vorzeichenfragen wegen haben wir zur Sicherheit die Rechnung auch für zwei Gegenflächen durchgeführt.

Für jede natürliche, d. h. durch Ebenen begrenzte Kristallform kann man also das Integral  $E$  durch Summation der nach (12) zu berechnenden Anteile seiner Kanten auswerten<sup>1)</sup>. Zu bedenken ist dabei, daß  $E_{F,L}$  nicht durch die Kante an sich bestimmt ist; vielmehr unterscheiden sich im allgemeinen die in ihr zusammenstoßenden Flächen in dem Faktor  $\mathfrak{h}_a \mathfrak{h}_r / \mathfrak{h}_t^2$ . Wächst bei festgehaltener Richtung von  $\mathfrak{h}$  dessen Betrag, so nehmen  $|E_{F,L}|$  und  $|E'_{F,L}|$  wie  $|\mathfrak{h}|^{-3}$  ab; dasselbe gilt im allgemeinen für das ganze Integral  $E$  als Summe aus solchen Gliedern. Auszunehmen ist nur der Fall  $\mathfrak{h}_3 = 0$ , in welchem  $\mathfrak{h}$  auf der Kante  $L$  senkrecht steht und  $|E_{F,L}|$  nur wie  $|\mathfrak{h}|^{-2}$  abnimmt. Aber wenn  $\mathfrak{h}$  zu einer Begrenzungsfläche (oder mehreren) senkrecht steht, die auf deren Kanten bezogenen Werte  $E_{F,L}$  also unendlich groß werden, erhält man nach (10') einen Beitrag dieser Fläche oder Flächen, der nur wie  $|\mathfrak{h}|^{-1}$  abnimmt. Das stimmt zum Abbeschen Satz.

#### § 5. Anwendung auf die Beobachtungen von Kirchner und Lassen

Bei den angeführten Versuchen bestrahlten Lassen, sowie Kirchner und Lassen Schichten aus Silber, Gold und anderen Metallen, deren Dicke in den einfachsten Fällen, z. B. bei Fig. 4 der zweiten Arbeit, von der Größenordnung  $10^{-6}$  cm war, mit Elek-

1) Die Anwendung dieses Integrationsverfahrens auf Fraunhofersche Beugungserscheinungen gibt M. v. Laue, Berliner Sitzungsberichte 1936 (im Erscheinen). Nach Drucklegung dieser Veröffentlichung hat sich herausgestellt, daß es auch schon in der Dissertation Straubels vom Jahre 1888 als „Abbesche Transformation“ steht.



tronen von 30000—35000 Volt und von 43000 Volt. Man kann unter diesen Umständen wohl unbedenklich die elementare Beugungstheorie, wie in § 1 skizziert, verwenden.

Diese Forscher finden, wie erwähnt, bei gewissen Interferenzflecken eine sehr auffällige Kreuzform; Kirchner und Lassen deuten sie an Hand der Ewaldschen Konstruktion in ihrer Fig. 1 durchaus überzeugend dahin, daß der Intensitätsbereich, der jeden Punkt des reziproken Gitters umgibt, „Stacheln“ besitzt, als deren Richtungen sie angeben:  $111$ ,  $\bar{1}11$ ,  $1\bar{1}1$ ,  $\bar{1}\bar{1}1$ . Allerdings sollte dann für genau monochromatische Strahlung der Interferenzflecke nicht linienhafte Auswüchse haben, sondern wohl nur vier Nebenpunkte zeigen. Jedoch dürfte schon die unvermeidliche Abweichung von der Monochromasie ausreichen, deren Verwischung zu linienhaften Gebilden zu erklären.

Soweit scheint uns die Deutung der genannten Forscher durchaus richtig; auch die Mehrdeutigkeit der Beobachtungen, ob es sich nicht um vier Richtungen  $11n$ ,  $\bar{1}1n$ ,  $1\bar{1}n$ ,  $\bar{1}\bar{1}n$  mit einem anderen ganzzahligen  $n$  handelt, läßt sich wohl durch kristallographische Erwägungen (vgl. unten) beseitigen. Aber ihrer Begründung für das Auftreten der „Stacheln“ vermag ich mich nicht anzuschließen. Sie führen sie nämlich auf die beim flächenzentrierten Gitter der genannten Metalle vorliegende besonders starke Besetzung der zu den genannten Richtungen senkrechten, also dieselben Indizes tragenden *Netzebenen* zurück. Wäre das richtig, so müßte in unserer Betrachtung der Strukturfaktor die entscheidende Rolle spielen; wir glauben aber in § 2 gezeigt zu haben, daß er dabei unwesentlich ist.

Hingegen gibt Satz VII unmittelbar die Erklärung an die Hand: Die Kristallite, aus denen diese Schichten bestehen, sind, wenigstens zum großen Teil, durch Ebenen  $111$  usw. begrenzt, und stehen zueinander parallel. Die den Kristallographen wohlbekannte Tatsache, daß das Oktaeder bei Silber und Gold häufig, hingegen das Tetraeder, das ja auch der holoedrischen Symmetrie dieser Kristalle nicht entspricht, nicht vorkommt, schließt diese Form, sowie auch die Flächen  $11n$  usw. mit anderen Werten  $n$  aus. Freilich werden die Oktaeder nicht vollständig ausgebildet sein; sie müssen ja irgendwie auf einer gemeinsamen Unterlage aufsitzen. Schon, wenn nur ihre obere Hälfte verwirklicht ist, erklärt dies die Kirchner-Lassensche Beobachtung. Die nach dem Babinetschen Prinzip (Satz VI) ebenfalls mögliche Deutung, daß größere Kristallite oktaedrische Löcher haben, ist nach der Herstellungsart der Schichten wenig wahrscheinlich.

Bei den etwa dreimal dickeren Schichten, auf die sich Fig. 5 von Kirchner und Lassen bezieht, sieht man außer diesen Kreuzen bei anderen Interferenzflecken Verlängerungen, als hätten die Intensitätsbereiche auch noch Stacheln senkrecht zu den auf der Unterlage aufliegenden Würfelflächen. Nun könnten ja solche durchaus neben den Oktaederflächen auftreten, sogar bei einem und demselben Kristalliten; und erst recht wäre die Anschauung möglich, daß außer oktaedrischen auch durch Ebenen 100 begrenzte Kristallite vorhanden sind. Jedoch scheint es mir keineswegs sicher, daß diese Verlängerungen nicht ganz andere Ursachen haben. Die Elektronenbeugung an dünnen Schichten zeigt noch manche ungeklärte Eigentümlichkeit. Die hier gegebene Deutung macht sich keineswegs anheischig, über alles Einschlägige Auskunft zu geben; sie hat wohl schon dann Wert, wenn sie *einen* auffälligen Zug solcher Beugungsaufnahmen richtig erklärt<sup>1)</sup>.

1) Interferenzflecke ähnlicher Form, wie die im Text besprochenen, findet T. Yamaguti, Proc. Physico-Mathematical Soc. Japan 17. S. 443. 1935, bei der Untersuchung einer geätzten Spaltfläche von ZnS mittels Elektronen von 70000 Volt in seinen Figg. 7a und 7b. Man ist versucht, die hier gegebene Überlegung auch darauf anzuwenden. Leider scheitert die genauere Prüfung an einem merkwürdigen Widerspruch zwischen der Angabe der Arbeit, diese Figuren stellten die Projektion einer 110-Ebene des reziproken Gitters dar, und den Abständen der Interferenzpunkte in den genannten Figuren. Nach dem Text müßten diese, soweit ich sehe, zentrierte Rechtecke bilden mit dem Seitenverhältnis  $\sqrt{2}:1$  gleich 1,41... Tatsächlich stehen aber die Seiten ungefähr in dem Verhältnis 1,15 zueinander. Vor Aufklärung dieser Unstimmigkeit läßt sich unsere Überlegung nicht an diesen Versuchen prüfen.

Berlin, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 26. Februar 1936)

**Studien zur thermischen Ausdehnung fester Stoffe  
in tiefer Temperatur**  
(Cu, Ni, Fe, Zinkblende, LiF, Kalkspat, Aragonit, NH<sub>4</sub>Cl)  
Von **Heinrich Adenstedt**<sup>1)</sup>

(Mit 11 Figuren)

**Einleitung**

1. Für die Temperaturabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten (AK.) regulär kristallisierender einatomiger Stoffe ist von Grüneisen<sup>2)</sup> eine Formel abgeleitet worden, die zum Ausdruck bringt, daß der kubische AK. in tiefer Temperatur proportional  $C_v$ , in höherer wenig schneller ansteigt:

$$(1) \quad \alpha = \frac{C_v}{Q_0 \left[ 1 - k \frac{E}{Q_0} \right]^2}$$

( $E$  = Schwingungsenergie,  $k, Q_0$  = Konstante,  $\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T}$ ,  
 $V$  = Molvolumen).

Während Formel (1) im allgemeinen bisher als gesichert galt<sup>3)</sup>, fanden Simon und Bergmann<sup>4)</sup>, daß sich Fe, Cu und Ni in dieser Beziehung anomal verhalten; doch stehen ihre Resultate zum Teil im Widerspruch mit denen anderer Autoren<sup>5)</sup>.

2. Auch für reguläre mehratomige Stoffe, deren Molekulärwärmen sich durch eine Debye-funktion darstellen lassen, konnte Formel (1) verwendet werden<sup>6)</sup>, was verständlich ist.

Falls dagegen zur Darstellung von  $C_v$  mehrere Frequenzen notwendig werden:

$$(2) \quad C_v = \sum_a F_a \left( \frac{v_a}{T} \right),$$

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] **39**. S. 257 ff. 1912 und 2. Conseil de Physique Solvay Brüssel 1913. Vgl. besonders Handb. d. Phys. Bd. X. S. 1 ff.

3) Vgl. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] **55**. S. 371 ff. 1918 und H. Ebert, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 712 ff. 1928.

4) F. Simon u. R. Bergmann, Ztschr. f. phys. Chem. [B] **8**. S. 255 ff. 1930.

5) Beim Cu z. B. mit H. G. Dorsey, Phys. Rev. **25**. S. 98. 1907.

6) Vgl. z. B. S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. d. Phys. **46**. S. 837 ff. 1915 und E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] **55**. S. 371 ff. 1918.

so folgt daraus für hinreichend tiefe Temperatur:

$$(3) \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \sum_a \frac{1}{\nu_a} \left( \frac{\partial \nu_a}{\partial p} \right)_T \cdot F_a \left( \frac{\nu_a}{T} \right).$$

Damit also noch Proportionalität zwischen  $C_v$  und  $\alpha$  herrscht, müßten sich die einzelnen  $\nu_a$  relativ in gleichem Maße mit  $p$  (oder  $V$ ) ändern, oder es müßte  $\gamma_{a_1} = \gamma_{a_2} = \dots = \bar{\gamma}$  sein, wenn man setzt:

$$(4a) \quad - \frac{d \log \nu_a}{d \log V} = \gamma_a; \quad (4b) \quad - \frac{V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_v \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \bar{\gamma}.$$

3. Für Kristalle mit Gruppenbildung hat Grüneisen<sup>1)</sup> geschlossen, daß wegen verschieden starker Bindung bei elastischen und intramolekularen Schwingungen die einzelnen  $\gamma_a$  auch verschiedene Größe haben, und zwar sollten die  $\gamma_a$ , welche sich auf die optischen Frequenzen beziehen, die kleineren sein. Bildet man daher nach (4b) ein mittleres  $\bar{\gamma}$ , so wird dieses u. U. kleiner als die regulären Werte, die zwischen +1 und +3 liegen. Doch sollte  $\bar{\gamma}$  mit sinkender Temperatur infolge „Aussterbens der höheren Frequenzen“ auf den normalen Wert anwachsen.

#### 4. Zweck der folgenden Messungen:

a) An Fe, Ni und Cu sollte der anomale Befund von Simon und Bergmann überprüft werden.

b) An Zinkblende, die zwar regulär ist, aber zur Darstellung von  $C_v$  mehrere Grenzfrequenzen erfordert, sollte das Verhalten in bezug auf Formel (3) untersucht werden. ZnS erschien dabei besonders interessant wegen seines kleinen  $\bar{\gamma}$  ( $\approx 0,7$ ) bei Zimmertemperatur.

c) Für LiF sollte auf Wunsch von Hrn. Bartholomé<sup>2)</sup> zunächst im Intervall 14—20° abs. bestimmt werden; dies wurde aber aufgegeben und die Ausdehnung später in höherer Temperatur gemessen als Beispiel für ein zweiatomiges Ionengitter mit normalem  $\bar{\gamma}$  (vgl. ZnS).

d) Kalkspat und Aragonit, die als Kristalle mit Gruppenbildung ganz verschiedene  $\bar{\gamma}$  haben, obwohl sie dieselbe  $\text{CO}_3$ -Gruppe enthalten, sollten in bezug auf Temperaturabhängigkeit dieses  $\bar{\gamma}$  untersucht werden.

e) Außerdem sollte der AK. von Salmiak bestimmt werden, besonders am Umwandlungspunkt bei  $-31^\circ$ , da die Beobachtungen

1) E. Grüneisen, Handbuch d. Physik v. Scheel u. Geiger, Bd. X. S. 27.

von Simon und Bergmann<sup>1)</sup> einerseits und Smits und Gillavry<sup>2)</sup> andererseits sich zum Teil widersprechen.

5. Alle AK. wurden zwischen 0° und - 195° in Stufen von 20° bestimmt, um möglichst wahre  $\beta$ -Werte<sup>3)</sup> zu bekommen. Wegen der dadurch erfordernten genauen Längenmessung wurde die Fizeau-Abbe-Pulfrichsche Methode verwendet, zumal sich große Probestücke bei einem Teile des Materials nicht leicht finden lassen. Von den Nichtleitern (außer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) wurde dann später  $\beta$  auch noch im Intervall - 190° bis - 253° C beobachtet. Hierzu gab uns Hr. Prof. Eucken in seinem Göttinger Kältelaboratorium freundlicherweise die Möglichkeit.

#### Die Apparatur

6. Von Kalkspat, Aragonit und Zinkblende I wurde je ein Würfel von etwas weniger als 1 cm Kantenlänge hergerichtet, dessen Ausdehnung dann in bekannter Weise mit einem Ringsystem aus Quarzglas nach Abbe-Pulfrich gemessen werden konnte. Die Kristalle waren auf der Oberseite geschliffen und unten mit drei kleinen Füßchen versehen, mit denen sie gut definiert auf der Quarzgrundplatte aufstanden. War in verschiedenen Achsenrichtungen zu beobachten, so geschah dieses an demselben Kristall, der dann auf mehreren Flächenpaaren hergerichtet war (Steeg und Reuter).

Das Quarzringsystem wurde uns freundlicherweise von der PTR. geliehen. Es war derselbe Ring, an dem Absolutmessungen von Scheel und Heuse gemacht worden sind; sein AK. konnte daher nach ihrer Formel<sup>4)</sup> berechnet werden.

7. Für die Metalle,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiF}$  und drei weitere Zinkblendestücke, die mit  $\text{ZnS II}$  bezeichnet werden sollen, wurde die Anordnung aus technischen und pekuniären Gründen so abgeändert, daß Probestück und Quarznormal ihre Rollen vertauschten. Ein Würfel aus Homosil als Vergleichskörper hatte eine solche Gestalt und Größe, wie es oben für die Kristallproben beschrieben ist. Der zu untersuchende Körper aber trat an die Stelle des Quarzringes. Nach einigem Probieren erwies sich dabei folgende Anordnung als beste:

Aus einem Ring aus amorphem Quarz von 23 mm Außendurchmesser, 1,5 mm Wandstärke und 5 mm Höhe wurden in der

1) F. Simon u. R. Bergmann, *Ztschr. f. phys. Chem.* [B] **8**. S. 255ff. 1930.

2) A. Smits u. C. H. Mac Gillavry, *Ztschr. f. phys. Chem.* [A] **166**. S. 97 ff. 1933.

3)  $\beta = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\partial l}{\partial T}$ .

4) K. Scheel u. W. Heuse, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **16**. S. 1. 1914.

aus Fig. 1a ersichtlichen Weise drei Dreiecksnuten herausgeschliffen und die Flächen der entstehenden Vertiefungen einigermaßen poliert.

Aus dem zu untersuchenden Stoff wurden drei kleine Säulchen von 1 cm Länge und etwa 3 mm Durchmesser herausgeschnitten und gegen die drei Nuten mittels eines in sich geschlossenen Federrings aus Stahldraht angeedrückt (Fig. 1b).



Fig. 1a. Quarzring

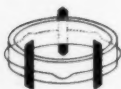


Fig. 1b. Quarzring mit angepreßten Proben

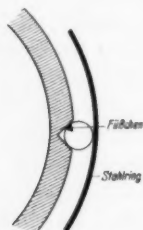


Fig. 1c. Nute in Vergrößerung

Durch Abschrägen der Säulchen an beiden Enden ergaben sich kleine dreieckförmige Auflageflächen an der Peripherie, und diese wurden gerade an die Berührungsstelle Quarzring-Säulchen gebracht (Fig. 1c).

Die geschilderte Anordnung verhindert jede Verschiebung der Füßchen auf den Quarzplatten in horizontaler Richtung infolge von Wärmeausdehnung. Es besteht für die Länge der Probekörper auch keine Beschränkung wie sonst durch die Höhe des Vergleichs-quarzringes, da der Vergleichskörper aus Homosil seiner einfachen Form wegen ohne hohe Kosten in verschiedener Länge herstellbar ist. — Man kann weiter mit diesem Aufbau die Neigungsmethode von Priest<sup>1)</sup> nachahmen, indem man zwei genau gleich lange Säulchen aus einem bekannten Stoff nimmt und das dritte aus dem unbekannten. Schließlich kann man bei 1 cm Abstand der oberen und unteren

Quarzplatte auch alle diese Untersuchungen ohne jeden Vergleichskörper ausführen, also absolut messen.

8. Die gleiche Temperierung der Säulchen und zugleich eine gute Thermostatenwirkung ließen sich auf folgende Weise erreichen:

Der Interferenzaufbau wurde mit einem „Förderkorb“ *K* (Fig. 2) in die Bohrung eines größeren Kupferblocks *Cu* (Gewicht etwa  $5\frac{1}{2}$  kg) hinabgelassen. Durch ein Verschlußstück *V*, welches oben eine aufgekittete Glasplatte *G* trug, wurde sodann ein evakuierbarer Raum *R* geschaffen; bei *L* wurde *V* jedesmal an den *Cu*-Block mit Woodschem Metall angelötet. Direkt oberhalb *G* befand sich das totalreflektierende Prisma *P* des Zeiss'schen Dilatometers. In der Mitte des optischen Raumes *R* befand sich weiter noch eine

1) J. G. Priest, Scient. Pap. Bureau of Standard 15. S. 669. 1920.

Platte *W* aus Robonaxglas (die wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Berek verdanken) in Cu-Fassung *F*, um langwellige Strahlung abzuschirmen.

Zwischen Versuchs- und Vergleichskörper befand sich nach Scheels Beispiel<sup>1)</sup> ein Platinthermometer *Pt V*, bifilar auf einen

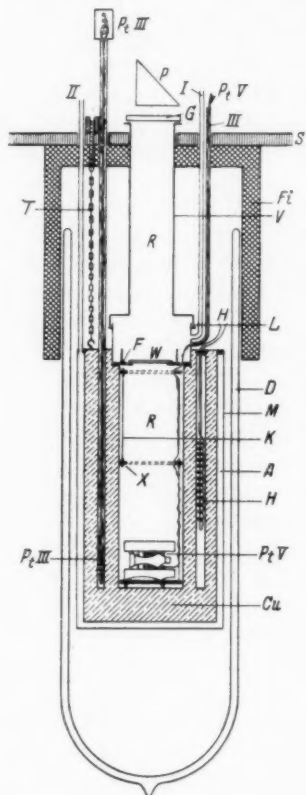


Fig. 2. Metallthermostat  
für Temperaturen  
zwischen  $-195^{\circ}$  und  $0^{\circ}$

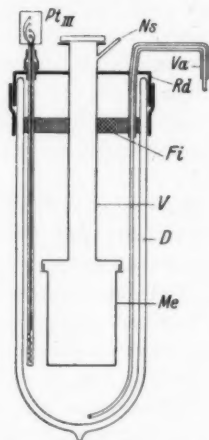


Fig. 2a. Abkühlungsgefäß  
für Messungen zwischen Temperaturen  
konstanter Bäder

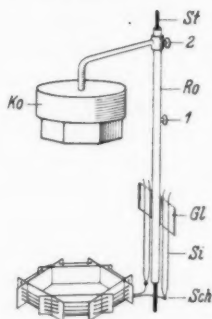


Fig. 3. Anordnung von *Pt V*

sechseckigen Glimmerring aufgewickelt. Die Zuleitungen waren durch eine Neusilberröhre III nach außen geführt und an deren oberem Ende eingekittet. In Fig. 3 ist die genauere Einrichtung

1) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. 9. S. 9. 1907.



von *Pt V* skizziert: Zwei Schleifen aus Silberdraht *Si* (Durchmesser 0,3 mm) waren bei *Sch* an die Enden des *Pt*-Drahtes (Durchmesser 0,1 mm) angeschweißt und bei *Gl* (durch Glimmer isoliert) an dem Rohre *Ro* befestigt, welches über ein Stäbchen *St* des Förderkorbes geschoben und mit der Klemmschraube 1 daran befestigt war. Ein sechseckiger Kork *Ko* an einem Metallarm konnte bei Bedarf an *Ro* mit der Schraube 2 (in der Höhe verstellbar) angeklemt werden. Wurde er in den Glimmerring geschoben, so konnte *Pt V* nach Lockerung der Schraube 1 mit dem Rohr *Ro* entfernt werden, ohne daß merkliche Deformationen des *Pt*-Drahtes eintraten. Die Cu-Zuleitungsdrähte waren an die oberen Enden der Ag-Drähte angelötet.

Ein weiteres Thermometer *Pt III* steckte in einer Bohrung in der Wandung des Cu-Blockes. Der Widerstand von *Pt III* und *Pt V* wurde gemessen mit einem Differentialgalvanometer (Siemens & Halske) im übergreifenden Nebenschluß nach Kohlrausch<sup>1)</sup>, er betrug bei 0° etwa 2,2, bzw. 3,2 Ohm. Die Vergleichswiderstände (Rheostaten in dreifacher Parallelschaltung) waren mit einem Diessels-horstschen Kompensator auf  $10^{-4}$  Ohm genau geeicht. Auf ihre einwandfreie Beschaffenheit wurde der größte Wert gelegt (regelmäßiges Abreiben der Stöpsel mit Petroleum). Symmetrisch verteilt befanden sich in weiteren Bohrungen 5 Heizspiralen *H* (Fig. 2) von gleichem Widerstand. — Der Cu-Block war umgeben von einem Messinggefäß *M*, welches innen vernickelt und oben mit einem Ringe an den Cu-Block angelötet war; so bildete es mit dem äußeren Mantel des Cu-Blockes, von dem es 4 mm entfernt war, einen evakuierbaren Raum *A*.

Der Innenraum *R* und der Außenraum *A* konnten durch die Neusilberröhren I und II mit einer Hg-Diffusionspumpe auf hohes ( $10^{-6}$  mm) Vakuum gebracht und aus einem Vorratsgefäß mit trockenem  $H_2$  gefüllt werden. Das ganze Abkühlungsgefäß hing mit drei Ketten *T* an einer äußerst stabil gelagerten Eisenschiene *S* (Steintisch, 500 kg). Über *M* war, leicht in der Höhe verstellbar, ein Dewargefäß *D* geschoben; es wurde oben durch einen Filzmantel *Pi* abgedichtet.

Für Messungen mit flüssigem  $H_2$  und mit  $N_2$  unter vermindertem Druck wurde an Stelle des Cu-Blockes ein leichtes Messinggefäß *Me* von geringerer Höhe verwendet (Fig. 2a). An dem oberen Halsende des Verschlußstückes *V* wurde ein starker Messingrand *Rd* angelötet, an welchem jetzt das ganze Abkühlungsgefäß aufgehängt

1) Vgl. z. B. W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik. Leipzig 1917, S. 332.



wurde. Mit einer Gummimanschette abgedichtet, hing an ihm auch das Dewargefäß *D*. Durch *Rd* führte zum Ein- und Ausfüllen der flüssigen Gase ein Vakuumheber *Va* hindurch und eine ebenfalls durch Vakuum isolierte Einfüllkapillare, außerdem noch ein Einführungsrohr für *Pt* III und zwei Abdampf- bzw. Absaugstutzen (zum Teil in Fig. 2a nicht gezeichnet). Die Zuleitungsdrähte von *Pt* V wurden durch das Halsstück bei *Ns* nach außen geführt. Der „Förderkorb“ *K* konnte nach Auseinanderschrauben bei *X* (Fig. 2) verwendet werden.

9. Während sich nähere Angaben über die Ausführung einer Messung mit der Apparatur 2a erübrigen, soll die Anwendung des Metallthermostaten in Kürze beschrieben werden:

Nachdem der Innenraum *R* mit  $H_2$  (2 mm Hg) gefüllt und der Außenraum *A* auf Hochvakuum gebracht war<sup>1)</sup>, wurde der Cu-Block mit flüssigem  $O_2$  überschüttet. Sobald der Block genügend kalt war, wurde auch in *A*  $H_2$  hineingelassen. Wenn nach Abkühlung auf  $-183^\circ$  beide Thermometer sich nicht mehr änderten, wurde noch eine angemessene Zeit gewartet und dann die Stellung der Interferenzstreifen abgelesen. Vor jeder Ablesung wurde der Druck in *R* auf etwa  $\frac{1}{10}$  mm Hg erniedrigt; wegen des geringen Gangunterschiedes der beiden interferierenden Strahlenbündel konnte dann die Temperaturveränderlichkeit der Wellenlängen in  $H_2$  vernachlässigt werden. Trotzdem genügte die Wärmeleitung des  $H_2$  noch, um guten Wärmeausgleich zu gewährleisten. — Es wurde sodann auf  $-195^\circ$  abgekühlt (anderes Dewargefäß mit flüssigem  $N_2$ ), und in gleicher Weise abgelesen; eine nochmalige Messung bei  $-183^\circ$  mittels des alten  $O_2$ -Bades schloß sich an.

Um höhere Temperaturen zu erhalten, wurde *A* hoch evakuiert, dann das Bad gesenkt und der Block stark geheizt. Zeigte *Pt* III die gewünschte Temperatur, so wurde *D* wieder soweit gehoben, daß der Cu-Block ohne Heizung sich eben gerade etwas abkühlte. Durch passende Heizung konnte dieser geringe Wärmeverlust kompensiert und Temperaturkonstanz erreicht werden. Zwischen  $-160^\circ$  und  $-100^\circ$  tauchte *M* mit immer verringerter Tiefe in den flüssigen  $O_2$  ein, von  $-80^\circ$  ab hing es nur noch über dem Flüssigkeitsspiegel.

Abgelesen wurde immer erst, wenn die Interferenzstreifen zur Ruhe gekommen waren und *Pt* III und *Pt* V sich gegeneinander nicht mehr änderten (nach 15 Min. stets der Fall).

1) Letzteres empfahl sich, weil dann der  $O_2$  nur an der freien oberen Fläche des Cu-Blockes siedete, während sonst die von dem Boden des Messinggefäßes aufsteigenden Gasblasen das Ganze leicht erschütterten.

Mit einiger Übung konnte erreicht werden, daß sich *Pt* III um höchstens einige hundertstel Grad während der Streifenablesung änderte. Dabei wichen *Pt* III und *Pt* V selten um mehr als  $\frac{1}{50}^{\circ}$  voneinander ab. Man darf daraus schließen, daß auch das Ringsystem diese Temperatur hatte. Maßgebend für das Zustandekommen dieser Temperaturkonstanz scheint neben der guten Wärmeleitung des Cu-Blockes das Hochvakuum in *A* zu sein.

Beobachtet wurde in den Farben ( $\lambda$  für Vakuum):

1. He rot  $\frac{\lambda}{2} = 3340,00 \text{ \AA E}$ ,      3. Hg grün  $\frac{\lambda}{2} = 2731,12 \text{ \AA E}$ ,
2. He gelb  $\frac{\lambda}{2} = 2938,62 \text{ \AA E}$ ,      4. He grün  $\frac{\lambda}{2} = 2508,54 \text{ \AA E}$ .

10. Für alle Ausrechnungen wurden stets nur solche Ableesungen miteinander kombiniert, bei denen die Streifenabstände bis auf die Ablesegenauigkeit ( $1\%$  einer Streifenbreite) übereinstimmten. Weiter wurde für die ganze Meßreihe verlangt, daß das Streifensystem nach der Abkühlung in dieselbe Lage relativ zur Nullmarke zurückkehrte, die es vorher bei gleicher Temperatur gehabt hatte. Dieser Zustand der Stabilität war meist nach der ersten Abkühlung erreicht.

Im folgenden sind alle Resultate (gewöhnlich Mittelwerte mehrerer Meßreihen) zusammengestellt.  $\Delta l$  bedeutet dabei die Ausdehnung in mm/mm und ist meist durch graphische Interpolation — doch nie über mehr als wenige hundertstel Grad — auf runde Temperaturintervalle umgerechnet.

Der durch die Interferenzablesung maximal verursachte Fehler in  $\Delta l$  ist etwa mit  $\pm 0,0005$  anzusetzen. Der größtmögliche Fehler der Temperaturbestimmung (Meßfehler, abgesehen von eventuell falsch definierter Temperatur) dürfte etwa  $\pm 0,01^{\circ}$  betragen.

### Ergebnisse

11. *Kupfer*. [Gediegen gefunden am Michigan-See, grobe Körnung, große Reinheit<sup>1)</sup>.]  $\beta$  wurde bestimmt zwischen  $0^{\circ}$  und  $-183^{\circ}$  und genügt vollkommen Gl. (1); wie Tab. 1 zeigt, ist keine Spur einer Anomalie festzustellen.  $\Delta l$  ber. ist nach der von Grüneisen angegebenen Formel (1')

$$(1') \quad \Delta l_{2,1} = \frac{E_2}{3 Q_0 \left[ 1 - k \frac{E_2}{Q_0} \right]} - \frac{E_1}{3 Q_0 \left[ 1 - k \frac{E_1}{Q_0} \right]}$$

1) Über den elektrischen Restwiderstand dieses Kupfers vgl. E. Grüneisen, *Ann. d. Phys.* [5] **16**. S. 530. 1933.

gewonnen.  $Q_0$  und  $k$  wurden aus früheren Angaben von Grüneisen<sup>1)</sup> übernommen,  $\Theta = 315$  gesetzt. Aus  $\Theta$  wurde die Schwingungsenergie  $E$  ausgerechnet<sup>2)</sup>.

Tabelle 1  
Cu (gegen Homosil)  
 $Q_0 = 120$  kcal;  $\Theta = 315$ ;  $k = 2,8$

$\Delta t$ in °C	$\Delta l$ beob. *)	$\Delta l$ ber.	ber. — beob. in %
0 / - 20	- 0,3245 <sub>5</sub>	- 0,3230	+ 0,5
- 20 / - 40	- 0,3179 <sub>5</sub>	- 0,3171	+ 0,3
- 40 / - 60	- 0,3125	- 0,3099	+ 0,8
- 60 / - 80	- 0,3045	- 0,3038	+ 0,2
- 80 / - 100	- 0,2946	- 0,2943	+ 0,1
- 100 / - 120	- 0,2822	- 0,2814	+ 0,3
- 120 / - 140	- 0,2667	- 0,2663	+ 0,2
- 140 / - 160	- 0,2451 <sub>5</sub>	- 0,2468	- 0,7
- 160 / - 183	- 0,2467 <sub>5</sub>	- 0,2468	$\pm 0,00$

\*) Homosil schon berücksichtigt.

Außer den Relativmessungen gegen Homosil wurden dann noch Absolutbeobachtungen in größeren Intervallen gemacht, erstens zur Kontrolle, zweitens um sicher zu sein, daß die Scheel-Heusesche Formel auch für den Homosilwürfel hinreichend zutrifft. Nach den folgenden Ergebnissen ist das der Fall.

Tabelle 1a  
Cu (absolut)

$\Delta t$ in °C	$\Delta l$ beob.	$\Delta l$ ber. **)	ber. — beob. in %
+ 15,68 / - 77,91	- 1,4914	- 1,4791	+ 0,8
+ 15,68 / - 188,75	- 2,9051	- 2,9007	+ 0,2
+ 15,92 / - 184,17 <sub>5</sub>	- 2,8695	- 2,8622	+ 0,3
- 77,21 / - 184,17 <sub>5</sub>	- 1,3866	- 1,3902	- 0,4

\*\*) Berechnet nach (1').

12. Nickel. [Mondnickel der Firma Heraeus, Reinheitsgrad 99,8%.] Das Material genügt in gleicher Weise wie Cu der Formel (1'); während man jedoch bei Cu (und auch später bei Fe) mit dem aus  $C_0$  bekannten  $\Theta$ <sup>3)</sup> zum Ziele gelangt, muß  $\Theta$  hier um etwa 5% größer gewählt werden. Die Tabellen 2 und 2a sind analog den Tabellen 1 und 1a.

1) E. Grüneisen, Handb. d. Phys. von Scheel u. Geiger, Bd. X, S. 43.

2) Tabellen von W. Nernst, Die theor. u. exper. Grundlagen des neuen Wärmegesetzes, 2. Aufl.

3) Vgl. z. B. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 2. Erg., Bd. II, S. 1232.

Tabelle 2

Ni (gegen Homosil)

 $Q_0 = 151,5$  kcal;  $\Theta = 400$ ;  $k = 4$ 

$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$ beob. *)	$\Delta l$ ber.	ber. — beob. in $\%$
0 / - 20	- 0,2466	- 0,2449	+ 0,7
- 20 / - 40	- 0,2405	- 0,2397	+ 0,3
- 40 / - 60	- 0,2317	- 0,2337	- 0,9
- 60 / - 80	- 0,2234	- 0,2224	+ 0,5
- 80 / - 100	- 0,2135	- 0,2129	+ 0,3
- 100 / - 120	- 0,2002	- 0,2018	- 0,8
- 120 / - 140	- 0,1849	- 0,1851	- 0,1
- 140 / - 160	- 0,1638	- 0,1639	$\pm 0,0$
- 160 / - 183	- 0,1549	- 0,1536	+ 0,8
- 183 / - 195	- 0,0629	- 0,0635	- 1,0

\*) Homosil schon berücksichtigt.

Tabelle 2a

Ni (absolut)

$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$ beob.	$\Delta l$ ber.	ber. — beob. in $\%$
+ 0,12 / - 78,69	- 0,9338	- 0,9279	+ 0,6
0,00 / - 195,39	- 1,9233	- 1,9244	- 0,1

Tabelle 3

Fe (rel. gegen Aragonit ||  $\beta$ ) $Q_0 = 166,67$  kcal;  $\Theta = 420$ ;  $k = 3,7$ 

$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$ beob. *)	$\Delta l$ ber.	ber. — beob. in $\%$
- 0 / - 20	- 0,2187	- 0,2180	+ 0,3
- 20 / - 40	- 0,2153	- 0,2132	+ 1,0
- 40 / - 60	- 0,2080	- 0,2063	+ 0,8
- 60 / - 80	- 0,1965	- 0,1981	- 0,8
- 80 / - 100	- 0,1865	- 0,1890	- 1,3
- 100 / - 120	- 0,1775	- 0,1774	$\pm 0,0$
- 120 / - 140	- 0,1655	- 0,1622	+ 2,0
- 140 / - 160	- 0,1395	- 0,1419	- 1,7
- 160 / - 180	- 0,1170	- 0,1166	+ 0,4
- 180 / - 195	- 0,0680	- 0,0682	- 0,3
- 190 / - 253	(- 0,10) **)	- 0,108	—

\*) Aragonit (vgl. später) schon berücksichtigt.

\*\*) Von H. Ebert, Ztschr. f. Phys. 47. S. 712ff. 1928.

Tabelle 3a

Fe (absolut)

$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$ beob.	$\Delta l$ ber.	ber. — beob. in $\%$
0,00 / - 195,03 <sub>8</sub>	- 1,6906	- 1,6923	- 0,1

13. Eisen. [Doppelt raffiniertes Elektrolyteisen der Firma Heraeus aus den Vorräten der P. T. R., elektr. Leitfähigkeit:

$$\sigma_{+19^{\circ}} = 10,15 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}.]$$

Nach Tabelle 3 und 3a verhält sich auch Fe entgegen Beobachtungen von Simon und Bergmann vollkommen normal. Die größeren Fehler der Tab. 3 sind durch eine andere Anordnung als die in Fig. 1b dargestellte bedingt, die sich als nicht so sicher erwies<sup>1)</sup>. Es konnten z. B. von 36 Ablesungen nur 21 zur Ausrechnung von  $\Delta l$  herangezogen werden, weil bei den anderen die Streifenabstände nicht konstant blieben. Außerdem erfolgte die Eisenmessung relativ gegen Aragonit  $\parallel \beta$ ; die Messung der Tab. 3a fand schon nach Fig. 1b statt, so daß sie eine Kontrolle liefert.

14. Wie verhalten sich die gefundenen Werte zu denen anderer Autoren? — Bei Cu stehen unsere Resultate (mit jeweils 1% Abweichung) etwa in der Mitte der Beobachtungen, die Henning<sup>2)</sup> und Keesom, van Agt u. Jansen<sup>3)</sup> in größeren Intervallen machten. Unmöglich klein jedoch erscheinen Lindemanns Angaben<sup>4)</sup>, der z. B. zwischen  $+19^{\circ}$  und  $-187^{\circ}$   $\Delta l = -2,53$  fand, statt  $-2,92$ .

Ni ist von Henning<sup>5)</sup> und Disch<sup>6)</sup> gemessen worden; mit ihren Ergebnissen herrscht befriedigende Übereinstimmung, wie aus der Gegenüberstellung hervorgeht. ( $\Delta l$  ist in mm/m angegeben.)

$\Delta t$	Henning	Disch	Adenstedt
0/- 78	—	- 0,92	- 0,920
0/- 190	- 1,89	- 1,885	- 1,898

Bei Fe bleiben die mitgeteilten Werte um 1% bzw. 2% hinter denen von Dorsey<sup>7)</sup> und Ebert<sup>8)</sup> zurück:

$\Delta t$	Ebert	Dorsey	Adenstedt
+ 20/- 180	—	- 1,86	- 1,84 <sub>3</sub>
0/- 190	- 1,70	—	- 1,67 <sub>1</sub>

1) Als Probekörper dienten drei oben spitze Zylinderchen (Durchmesser = 6 mm), die, ohne an einem Quarzring befestigt zu sein, mit je 3 Füßchen auf der Grundplatte standen.

2) F. Henning, Ann. d. Phys. [4] 22. S. 631 ff. 1907.

3) W. H. Keesom, F. P. G. A. J. van Agt u. A. F. J. Jansen, Comm. Leiden, Vol. XVII Nr. 182a.

4) Ch. L. Lindemann, Phys. Ztschr. 12. S. 1197. 1911.

5) F. Henning, Ann. d. Phys. [4] 22. S. 631 f. 1907.

6) J. Disch, Ztschr. f. Phys. 5. S. 173. 1921.

7) H. G. Dorsey, Phys. Rev. 30. S. 271. 1910.

8) H. Ebert, Ztschr. f. Phys. 47. S. 712 ff. 1928.

15. *Zinkblende*. „ZnS I“ wurde nach der alten Abbe-Fizeau-Methode untersucht; es handelte sich um einen Würfel von 8 mm Kantenlänge, herausgeschnitten aus einer ebenso hohen Platte, die sich in der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Bergakademie Freiberg vorfand (Inventarnummer 2096) und durch Herrn Prof. von Philipsborn zur Verfügung gestellt wurde. Das Material war durchsichtig und von grüngelblicher Farbe. — „ZnS II“ bezeichnet drei längliche Kristalle, die uns Herr Prof. Weigel aus der Marburger Sammlung überließ und die nach geringer Bearbeitung so montiert wurden, wie es Fig. 1b angibt. Sie stammten vermutlich nicht aus demselben Kristallstück, waren etwa 12 mm lang und noch klarer und weniger verunreinigt als ZnS I.

Zu den Resultaten in Tab. 4 ist zu bemerken: Während ZnS II bis  $-195^{\circ}$  relativ zu Homosil gemessen wurde, geschah die Beobachtung im letzten Intervalle bis  $-252,8^{\circ}$  absolut, da nicht sicher war, ob auch für den Homosilwürfel  $\beta$  in dieser tiefen Temperatur richtig durch die Scheel-Heusesche Formel wiedergegeben wird<sup>1)</sup>. Das letzte Intervall bei ZnS I wurde mittels der Apparatur 2b durch Abpumpen des flüssigen  $N_2$  gewonnen. Weil dabei leicht kleine Erschütterungen eintraten, konnte nur beim Erwärmen beobachtet werden.

Tabelle 4

ZnS I			ZnS II		
$\Delta t$ in $^{\circ}C$	$\Delta l$ in $\frac{mm}{m}$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$	$\Delta t$ in $^{\circ}C$	$\Delta l$ in $\frac{mm}{m}$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$
— 0 / — 20	— 0,1236	6,18	— 0 / — 20	— 0,1229	6,14
— 20 / — 40	— 0,1191	5,95	— 20 / — 40	— 0,1172	5,86
— 40 / — 60	— 0,1127	5,63	— 40 / — 60	— 0,1115	5,57
— 60 / — 80	— 0,1061	5,30	— 60 / — 80	— 0,1045	5,22
— 80 / — 100	— 0,0959	4,79	— 80 / — 100	— 0,0954	4,77
— 100 / — 120	— 0,0864	4,32	— 100 / — 120	— 0,0843	4,21
— 120 / — 140	— 0,0729	3,64	— 120 / — 140	— 0,0716	3,58
— 140 / — 160	— 0,0580	2,90	— 140 / — 160	— 0,0558	2,79
— 160 / — 180,7	— 0,0400	1,93	— 160 / — 183,07	— 0,0407	1,76
— 180,7 / — 190,2	— 0,0087	0,92	— 183,07 / — 194,47	— 0,0102	0,89
— 196,4 / — 216,15	— 0,0038	0,19	—	—	—
(— 197,84 / — 216,72	— 0,0066	0,34)	—	—	—
—	—	—	— 194,5 / — 252,8	+ 0,0076	— 0,13*)

\*) Absolutmessung.

Das auffallendste an Tab. 4 ist der (kleine) *negative* AK. bei ZnS II, zwischen  $-194,5^{\circ}$  und  $-252,8^{\circ}$ .

Man könnte vor allem wegen der schlechten Übereinstimmung der beiden Beobachtungen bei ZnS I im tiefsten Intervall geneigt sein, den negativen

1) Das gleiche gilt auch für die Messungen an LiF.

$\beta$ -Wert für einen Beobachtungsfehler zu halten; das ist jedoch nicht möglich, denn aus der deutlichen Wanderung der Interferenzstreifen um  $\frac{1}{6}$  Streifenabstand in entgegengesetzter Richtung, wie sonst, folgt bei dieser absoluten Messung mit großer Sicherheit ein negatives  $\beta$ , wenn die in Fig. 1b skizzierte Meßmethode einwandfrei ist. Nach den bisherigen Erfahrungen liegt aber kein Grund vor, Gegenteiliges anzunehmen.

Auch der Gedanke muß ausscheiden, daß durch den bei der Abkühlung sich stark ausdehnenden Quarzring (Fig. 1b) entgegen einer thermischen Verkürzung des ZnS II eine elastische Dehnung der Kristalle eingetreten und dadurch der negative AK. vorgetäuscht sein könnte. Die Ausdehnung des Quarzrings (5 mm Höhe) zwischen  $-192^{\circ}$  und  $-252,8^{\circ}$  beträgt etwa 4,5mal soviel, wie die beobachtete Längenänderung an ZnS II. Wäre daher der negative  $\beta$ -Wert in der angegebenen Weise vorgetäuscht, so müßten sich beim Abkühlen und Erwärmen infolge umgekehrten Spannungszustandes zwischen Quarz und ZnS II verschiedene  $\Delta l$  ergeben; eine Hysterese müßte also eintreten. Dies war nicht der Fall; denn es wurde z. B. beobachtet:

Temperatur	Art der Temperaturänderung	Durchgewanderte Streifen in			Wanderungsrichtung entspricht:
		He gelb	Hg grün	He grün	
$-192/-252,8$	Abkühlung	0,21	0,19	0,16	negativem $\beta$
$-192/-252,8$	Erwärmung	0,18	0,19	0,21	" "
$-192/-252,8$	Abkühlung	0,23	0,24	0,23	" "

Die Ablesegenauigkeit ist hier geringer als in Nr. 10 angegeben, weil die Interferenzstreifen durch den hohen Gangunterschied unscharf waren.

Leider war es aus Zeitknappheit nicht möglich, auch ZnS I bis  $-253^{\circ}$  zu untersuchen. Andererseits konnte ZnS II nicht bis  $-216^{\circ}$  gemessen werden, da ein Kristall zerspaltete und kein neuer zur Verfügung stand.

Die Unstimmigkeiten bei ZnS I in den beiden tiefen (fast identischen) Intervallen sind wohl auf Erschütterungen beim Abpumpen des  $N_2$  zurückzuführen.

In Fig. 4 ist der Temperaturverlauf von  $\beta$  für ZnS II dargestellt. Die  $\beta$ -Kurve wurde dabei so gelegt, daß die Fläche, die sie mit den Koordinatenachsen bildet, inhaltsgleich wird der Fläche, welche die Treppenkurve (beobachtete mittlere AK.) mit den Achsen einschließt<sup>1)</sup>. Der kleinere der beiden im Intervall  $-196^{\circ}/-216^{\circ}$  für ZnS I beobachteten Werte fügt sich dieser Darstellung ein. Der Kurvenverlauf in dem gesicherten Gebiet oberhalb  $-195^{\circ}$  ist übrigens besser mit einem negativen  $\beta$  in tiefster Temperatur vereinbar, als mit einem positiven. — In Fig. 4 ist auch die von Clusius und Hartek<sup>2)</sup> bestimmte Molwärme eingetragen.

1) Vgl. W. H. Keesom, F. P. G. A. J. van Agt u. A. F. J. Jansen, Comm. Leiden Vol. XVII Nr. 182a.

2) K. Clusius u. P. Hartek, Ztschr. f. phys. Chem. 134. S. 243 ff. 1928.

Annalen der Physik. 5. Folge. 20.

Von einer Proportionalität zwischen  $\alpha = 3\beta$  und  $C_v$  ( $\approx C_p$ ) kann keine Rede sein.  $\alpha$  sinkt schneller mit der Temperatur als  $C_p$  und

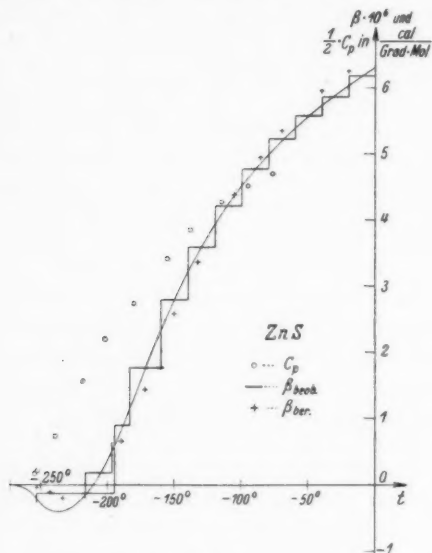


Fig. 4

wird bei  $\approx -210^\circ$  negativ. Das bedeutet für  $\bar{\gamma}$  ebenfalls ein Absinken und schließlich Negativwerden, wie aus Formel (4b) folgt:

$$(4b) \quad \bar{\gamma} = \frac{V \cdot \alpha}{C_v \cdot \kappa}$$

$\kappa$  = Kompressibilität =  $1,285 \cdot 10^{-12}$  nach Madelung u. Fuchs<sup>1)</sup>  
 $V$  = Molvolumen = 23,94.

Anschließend ist  $\bar{\gamma}$  für verschiedene Temperaturen ausgerechnet:

Temperatur	- 86,2°	- 138,10°	- 163,8°	- 180,1°	- 196°	- 239°
$\bar{\gamma}$	0,70	0,57	0,45	0,32	0,15	- 0,36

16. Wie erklärt sich dieses eigenartige Verhalten? —  $\gamma < 0$  bedeutet nach Gl. (3), daß bei ZnS (zumindest in tiefer Temperatur) gewisse Wärmeschwingungen mit zunehmendem  $p$  (abnehmendem  $V$ ) langsamer werden; ein Ergebnis, das jedenfalls mit dem gewöhnlichen

1) E. Madelung u. R. Fuchs, Ann. d. Phys. [4] 65. S. 289ff. 1921.



Ansatz von Potenzkraftgesetzen (Mie, Grüneisen, Born) im Widerspruch steht. Für ZnS müßte die Potentialmulde, durch die die betreffenden Atomschwingungen festgelegt sind, vielmehr etwa die in Fig. 5 angedeutete Gestalt haben.

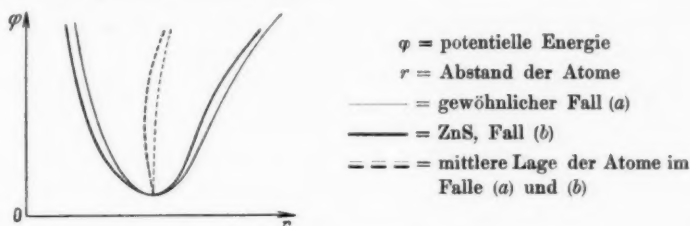


Fig. 5. Ungewöhnlicher Potentialverlauf für ZnS

Somit ist in Frage gestellt, ob wir die  $\gamma_a$  in (3) überhaupt noch als angenähert temperaturunabhängig ansehen dürfen. Wenn wir dieses im folgenden tun, so betrachten wir es nur als formale Annäherung.

Folgende Tabelle zeigt, daß sich die spezifische Wärme annähernd durch die Summe einer Debye-funktion  $C$  mit  $\Theta_D = 220$  und einer Einstein-funktion  $H$  mit  $\Theta_E = 466$  darstellen läßt ( $H$  und  $C$  haben den Grenzwert 1). Dabei entspricht der letztere  $\Theta$ -Wert der Reststrahlfrequenz.

Molwärme von Zinksulfid

$T$ abs.	$C_p$ beob.	$3R \cdot H$ (466)	$C_p$ beob. - $3R \cdot H$ (466)	aus Sp. 4 ber. $\Theta_D$
18,65	0,336 $\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	0,000 $\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	0,336 $\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	207
34,2	1,467 "	0,0014 "	1,4656 "	212
71,5	4,200 "	0,375 "	3,825 "	223
99,8	5,876 "	1,241 "	4,635 "	229
126,4	7,226 "	2,133 "	5,093 "	226
150,3	8,170 "	2,827 "	5,343 "	225
196,3	9,392 "	3,800 "	5,592 "	222

Mit diesen Frequenzen gelingt jedoch die Darstellung von  $\beta$  nach (3)

$$(3') \beta = -2,63 \cdot 10^{-15} \cdot 3R \cdot C\left(\frac{220}{T}\right) + 3,629 \cdot 10^{-14} \cdot 3R \cdot H\left(\frac{466}{T}\right)^1$$

nur mäßig befriedigend (Kreuze in Fig. 4).

1)  $R$  in CGS-Einheiten.

Den Zahlenfaktoren in (3') entsprechen:

$$\gamma_1 = -0,147; \quad \gamma_2 = +2,02_s.$$

Das auffallende Verhalten von  $\bar{\gamma}$  findet also seine Erklärung durch das negative  $\gamma_1$  für das elastische Spektrum.

17. Der kleine Absolutwert von  $\gamma_1$  könnte Anlaß zu der Vermutung geben, daß  $\gamma$  vom Schwingungstyp abhängen kann, etwa so, daß es für die longitudinalen Schwingungen seinen normalen positiven Wert beibehält und nur für die Transversalwellen negativ wird.

Ein durchgerechnetes Beispiel, auf das hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll, zeigte, daß man mit einer solchen Annahme tatsächlich Fälle konstruieren kann, die dem ZnS nahe kommen. Es ist aber auch ein negatives  $\gamma_{\text{transv.}}$  bei regulären Stoffen nur schwer verständlich.

Zur Beurteilung ihrer Güte wurden ZnS I und ZnS II auf Doppelbrechung geprüft, was jedoch ohne weitere Bearbeitung nur roh möglich war. Unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sich sowohl ZnS I als auch ZnS II als nicht ganz spannungsfrei; doch war die Doppelbrechung so gering, (maximal  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$ )<sup>1)</sup>, daß die Anisotropie kaum als Erklärung für das negative  $\beta$  herangezogen werden könnte. —

Der eigentliche Grund des abweichenden Befundes bei ZnS muß offen bleiben.

18. *Lithiumfluorid*. Aus einem klaren Schmelzflußkristall, den Dr. Bartholomé von Prof. Pohl erhalten hatte, wurden drei Stäbchen herausgeschnitten und nach Fig. 1b gemessen.  $\bar{\beta}$  sollte zunächst zwischen  $14^\circ$  und  $20^\circ$  abs. bestimmt werden, wozu der Verlauf von  $C_p$  nach Messungen von Clusius und Goldmann<sup>2)</sup> Veranlassung gab. Da der AK. jedoch sehr klein war und sich außerdem die Apparatur 2a bei diesen Temperaturen als nicht besonders brauchbar erwies, mußte davon abgesehen werden.

Tabelle 5

LiF

$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$	$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$
0 / - 20	- 0,6231	31,40	- 100 / - 120	- 0,4291	21,45
- 20 / - 40	- 0,5986	29,93	- 120 / - 140	- 0,3703	18,51
- 40 / - 60	- 0,5669	28,34	- 140 / - 160	- 0,2981	14,90
- 60 / - 80	- 0,5284	26,42	- 160 / - 183,5	- 0,2454	10,44
- 80 / - 100	- 0,4831	24,15	- 183,5 / - 195,31	- 0,0700	5,98
			- 192,79 / - 252,84	- 0,1220	2,03

1) Gemessen durch den Gangunterschied auf die Weglänge Eins.

2) K. Clusius u. J. Goldmann, noch nicht veröffentlicht.

Die aus einer späteren Meßreihe (Marburg) für  $\Delta l$  und  $\bar{\beta}$  erhaltenen Resultate sind in Tab. 5 zusammen mit dem Göttinger Beobachtungsergebnis mitgeteilt, und in Fig. 6 ist daraus  $\beta$  gewonnen. — Hr. Prof. Clusius war so freundlich, uns seine zusammen mit Dr. Goldmann gewonnenen Ergebnisse von  $C_p$  zur Verfügung zu stellen.

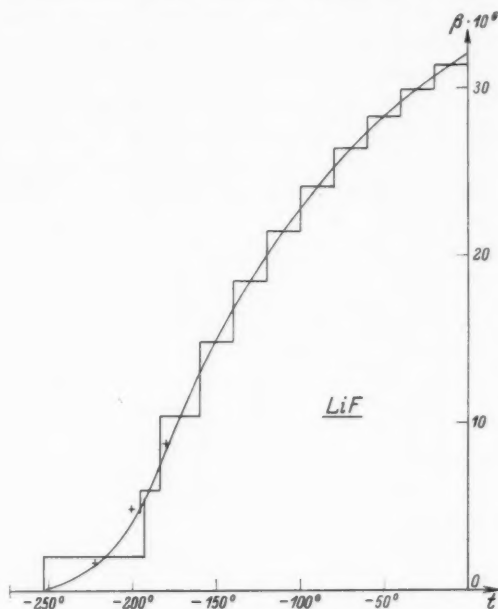


Fig. 6

Damit ergeben sich unter der Voraussetzung temperaturunabhängiger Kompressibilität  $\alpha$  folgende  $\bar{\gamma}$ -Werte:

$t$ in $^{\circ}\text{C}$	-1,5	-41,3	-79,9	-103,6	-156	-180	-200,5	-222,1
$\beta \cdot 10^6$	32,00	29,07	25,34	22,36	13,8	8,40	4,04	1,5 <sub>2</sub>
$\frac{1}{2} C_v$ in $\frac{\text{Cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	4,57 <sub>4</sub>	4,21 <sub>8</sub>	3,72 <sub>6</sub>	3,32 <sub>0</sub>	2,04 <sub>8</sub>	1,31 <sub>4</sub>	0,72 <sub>0</sub>	0,24 <sub>8</sub>
$\bar{\gamma}$	1,62	1,59	1,57	1,56	1,56	1,48	1,29	1,42

wenn  $V = 9,90$  und  $\alpha$  nach Slater<sup>1)</sup>  $= 1,53 \cdot 10^{-12}$  gesetzt wird.

LiF verhält sich also bis auf den Punkt  $-200,5^{\circ}$  durchaus normal, der geringe Abfall von  $\bar{\gamma}$  wird teils durch das mit sinkender Temperatur kleiner werdende  $\alpha$  erklärt und außerdem auch durch

1) J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, S. 488ff. 1924.

Borns Theorie gefordert.  $\alpha$  wächst angenähert proportional  $C_v$ . Verwenden wir zur Darstellung von  $\beta$  Gl. (1)

$$(1) \quad \beta = \frac{C_v \text{ beob.}}{3 Q_0 \cdot \left[ 1 - k \frac{E}{Q_0} \right]^2},$$

so ergibt sich Spalte 3 von Tab. 6. Rechnung und Beobachtung stimmen in mittleren Temperaturen gut überein. Bei tiefer Temperatur dagegen ergeben sich größere Abweichungen. Obwohl die Ausdehnung von LiF zwischen  $-192^\circ$  und  $-253^\circ$  nur einmal beobachtet ist, dürften jene Abweichungen nicht durch Beobachtungsfehler in  $\beta$  zu erklären sein; denn die beob.  $\beta$ -Werte geben eine glatte Kurve (die berechneten  $\beta$  mit großer Abweichung sind in Fig. 6 als Kreuze eingetragen). —

Tabelle 6

$$Q_0 = 99\,800 \text{ cal}; k = 3,5$$

$t$ in $^\circ\text{C}$	$C_v$ in $\frac{\text{Cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	$\beta \cdot 10^6$ ber.	$\beta \cdot 10^6$ beob.	ber. — beob. in $\%$
— 1,5	9,14 <sub>9</sub>	31,94	32,00	+ 0,2
— 41,3	8,43 <sub>7</sub>	29,09	29,07	— 0,1
— 79,9	7,45 <sub>2</sub>	25,42	25,34	— 0,3
— 103,6	6,64 <sub>1</sub>	22,52	22,36	— 0,7
— 156,0	4,09 <sub>3</sub>	13,74	13,81	+ 0,5
— 180,0	2,62 <sub>3</sub>	8,80	8,40	— 4,8
— 200,5	1,45 <sub>3</sub>	4,87	4,04	— 20,6
— 222,1	0,49 <sub>6</sub>	1,66	1,5	— 9,2

Es wären gerade für tiefe Temperaturen genauere Messungen von Interesse, denn aus den  $C_p$ -Werten von Clusius und Goldmann folgt das zweifellose Versagen von Debyes  $T^3$ -Gesetz, indem  $C_{p\text{beob.}}$  mit sinkender Temperatur zu schnell abfällt<sup>1)</sup>.

19. *Kalkspat*. [Würfel, bearbeitet auf je einem Flächenpaar parallel und senkrecht der Hauptachse.] Die erhaltenen Resultate gibt Tab. 7 wieder.

In Fig. 7 ist der Temperaturverlauf dargestellt von  $\beta_{||}$  und  $\beta_{\perp}$  sowie von  $\alpha = \beta_{||} + 2\beta_{\perp}$ . Bei  $-172^\circ$  erreicht  $\alpha$  den Wert 0 und geht darüber hinaus zu beträchtlich negativen Werten über. Trotz der Größe des tiefsten Beobachtungsintervalles und der Willkür in der Kurvenziehung für  $\beta$  kann dieses Ergebnis nicht zweifelhaft sein.

Damit ergibt sich, daß  $\bar{\gamma}$  nicht — wie erwartet — mit sinkender Temperatur ansteigt, sondern absinkt und sogar negativ wird. —

1) Vgl. Diskussionsbemerkung von K. Clusius zum Vortrag von W. H. Keesom auf der Physikertagung in Pyrmont, Ztschr. f. techn. Phys. 15. S.519. 1934.

Tabelle 7

Kalkspat			Kalkspat $\perp$		
$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta}_x \cdot 10^6$	$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta}_x \cdot 10^6$
0 / - 20	- 0,4920	24,60	0 / - 20	+ 0,1123	- 5,61
- 20 / - 40	- 0,4790	23,95	- 20 / - 40	+ 0,1146	- 5,73
- 40 / - 60	- 0,4652	23,26	- 40 / - 60	+ 0,1158	- 5,79
- 60 / - 80	- 0,4480	22,40	- 60 / - 80	+ 0,1185	- 5,92
- 80 / - 100	- 0,4282	21,42	- 80 / - 100	+ 0,1216	- 6,08
- 100 / - 120	- 0,4032	20,16	- 100 / - 120	+ 0,1262	- 6,31
- 120 / - 140	- 0,3724	18,62	- 120 / - 140	+ 0,1303	- 6,51
- 140 / - 160	- 0,3337	16,68	- 140 / - 160	+ 0,1352	- 6,76
- 160 / - 177,5	- 0,2499	14,28	- 160 / - 177,5	+ 0,1210	- 6,91
- 177,5 / - 186,5	- 0,1147	12,40	(- 160 / - 187,69	+ 0,1890	- 6,83)
- 186,5 / - 195,25	- 0,0938	11,04	- 177,5 / - 195,63	+ 0,1267	- 6,99
- 195,25 / - 252,8	- 0,2550	4,43	- 191,35 / - 252,83	+ 0,2955	- 4,81

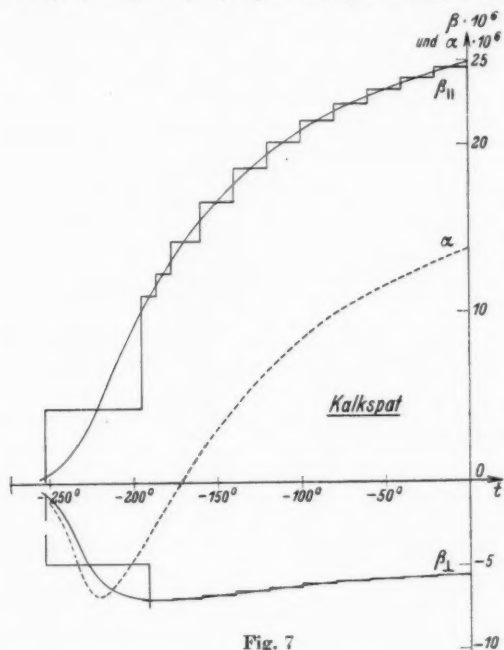


Fig. 7

Vgl. folgende Tabelle, worin  $\alpha = 1,34 \cdot 10^{-12}$  (temperaturunabhängig!) und  $V = 37,0$  gesetzt wurde;  $C_p$  nach Anderson<sup>2)</sup>.

1) E. Madelung u. R. Fuchs, Ann. d. Phys. (4) 65. S. 289 ff. 1921.

2)  $C_p(\text{Kalkspat}) = 3R \cdot C\left(\frac{180}{T}\right) + 6R \cdot H\left(\frac{370}{T}\right) + 6R \cdot H\left(\frac{1210}{T}\right)$ ; C. Travis Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc. 56. S. 340 ff. 1934.

$t$ in °C	0	-40	-60	-100	-120	-140	-160	-180	-200	-230
$\alpha \cdot 10^6$	13,83	12,11	11,15	8,47	6,60	4,40	1,81	-1,29	-4,43	-5,85
$C_p \cdot 10^{-7}$ in $\frac{\text{erg}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	79,4	72,4	68,7	60,4	55,8	50,4	44,1	36,2	26,9	12,5
$\bar{\gamma}$	0,49	0,46	0,45	0,39	0,33	0,24	0,11	-0,10	-0,45	-1,29

Dieser Befund bei Kalkspat ist überraschend, weil gerade für tiefe Temperatur, wo man sich nach bisheriger Ansicht dem  $T^3$ -Gebiet nähert, und wo die inneren Gruppenschwingungen energiearm werden, Verhältnisse zu erwarten wären, die denen bei einatomigen Festkörpern entsprechen. — Der gegenteilige Befund läßt, soweit wir sehen, nur zwei Erklärungsmöglichkeiten zu:

Einige der maßgebenden Faktoren von  $F_a$  in Gl. (3)

$$\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial p} = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial r_{ik}} \cdot \frac{\partial r_{ik}}{\partial p} \quad (r_{ik} = \text{Abstand der Atome } i \text{ und } k)$$

könnten dadurch  $< 0$  werden, daß  $r_{ik}$  mit zunehmendem  $p$  wächst, was bei nicht regulären Kristallen denkbar wäre, aber für Kalkspat sich nicht entscheiden läßt, da die elastischen Konstanten in tiefer Temperatur noch nicht bekannt sind.

Sonst bleibt nur die Möglichkeit, die Kraftgesetze gegenüber den bisherigen Annahmen etwa in derselben Weise abzuändern wie bei ZnS (Fig. 5).

20. Rein formal kann man versuchen, in Analogie zu den Darstellungen, die Grüneisen und Goens bei Zn und Cd gaben, auch hier die linearen AK. zu berechnen, indem man die Elastizitätsmoduln  $s_{ik}$  in erster Näherung als temperaturunabhängig ansieht<sup>1)</sup> und die thermischen Druckkoeffizienten  $q_{xz}$  und  $q_{zz}$  durch geeignete Mittelwertbildung auf eine rechnerisch auswertbare Form bringt.

Wir folgen im allgemeinen der Bezeichnungsweise bei Grüneisen und Goens, danach wird:

$$(5) \quad V \cdot \beta_x = V \cdot \beta_y = - \left( \frac{\partial S}{\partial X_x} \right)_T; \quad V \cdot \beta_z = - \left( \frac{\partial S}{\partial Z_z} \right)_T.$$

Wenn wir darin für die Entropie  $S$  pro Mol den nach Born für ein fünfatomiges Gitter angenähert geltenden Ausdruck einführen, so wird:

$$V \cdot \beta_x = V \cdot \beta_y = R \cdot \sum_{j=1}^3 \int \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial X_x} C \left( \frac{\Theta_j}{T} \right) \frac{d\Omega}{4\pi} + R \cdot \sum_{j=4}^{15} \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial X_x} \cdot H \left( \frac{\Theta_j}{T} \right)$$

$$V \cdot \beta_z = R \cdot \sum_{j=1}^3 \int \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial Z_z} C \left( \frac{\Theta_j}{T} \right) \frac{d\Omega}{4\pi} + R \cdot \sum_{j=4}^{15} \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial Z_z} \cdot H \left( \frac{\Theta_j}{T} \right),$$

wobei jedoch in unserem Falle die zweite Summe nicht fortfällt. Verfährt

1) Ob diese Annahme hier erlaubt ist, bleibt zweifelhaft.

man weiter wie die genannten Autoren, wählt aber auch für die 12 optischen Frequenzen geeignete „Mittelwerte“, so erhält man:

$$(6) \quad \begin{cases} \beta_x = (s_{11} + s_{13}) \cdot q_{xx} + s_{13} \cdot q_{zz} \\ \beta_z = 2s_{13} \cdot q_{xz} + s_{33} \cdot q_{zz} \end{cases}$$

$q_{xx}$  und  $q_{zz}$  haben darin die Gestalt:

$$(7) \quad \begin{cases} q_{xx} = \frac{3R}{V} \cdot \bar{\gamma}_x \cdot C \left( \frac{\bar{\Theta}_x}{T} \right) + \frac{12R}{V} \cdot \bar{\gamma}_x' \cdot H \left( \frac{\bar{\Theta}_x'}{T} \right) \\ q_{zz} = \frac{3R}{V} \cdot \bar{\gamma}_z \cdot C \left( \frac{\bar{\Theta}_z}{T} \right) + \frac{12R}{V} \cdot \bar{\gamma}_z' \cdot H \left( \frac{\bar{\Theta}_z'}{T} \right), \end{cases}$$

falls sich die gestrichenen Größen auf die optischen Frequenzen beziehen. —

Die eingeführten Mittelwerte  $\bar{\gamma}_x \dots \bar{\Theta}_z'$  kann man am besten gewinnen, wenn man aus den beobachteten AK. und den bekannten Elastizitätskonstanten<sup>1)</sup>  $q_{xx}$  und  $q_{zz}$  für verschiedene Temperaturen ausrechnet und dann die Darstellung (7) versucht.

Für  $q_{xx}$  und  $q_{zz}$  ergeben sich die folgenden Werte, die nach der Voigt'schen Formel

$$q_k = \sum_i c_{ik} \beta_i$$

berechnet wurden; also hier nach:

$$\begin{aligned} q_{xx} &= (18,27 \cdot \beta_x + 4,51 \cdot \beta_z) \cdot 10^{11} \\ q_{zz} &= (9,03 \cdot \beta_x + 7,97 \cdot \beta_z) \cdot 10^{11}; \end{aligned}$$

$q_{xx}$  und  $q_{zz}$  in CGS-Einheiten

$t$ in °C	$q_{xx} \cdot 10^{-6}$	$q_{zz} \cdot 10^{-6}$	$t$ in °C	$q_{xx} \cdot 10^{-6}$	$q_{zz} \cdot 10^{-6}$
0	1,08	14,83	-140	-4,16	8,10
-20	0,62	14,26	-160	-5,49	6,20
-40	0,14	13,62	-180	-7,06	3,81
-60	-0,37	12,92	-200	-8,32	1,20
-80	-1,05	12,08	-220	-8,46	-1,44
-100	-1,92	11,03	-240	-3,39	-0,87
-120	-2,06	9,70	-250	-1,37	-0,33

Auffallend ist vor allem das Verhalten von  $q_{xx}$ ; um diesen Verlauf durch (7) wiederzugeben, muß  $\bar{\gamma}_x$  unbedingt negativ gewählt werden, weil  $C$  in tiefer Temperatur langsamer abfällt als  $H$ , solange die Frequenzen von gleicher Größenordnung sind.

Auch bei  $q_{zz}$  verlangt der steile Abfall mit der Temperatur und der negative Wert unterhalb von  $-200^\circ$  ein negatives  $\bar{\gamma}_z$ .

Mit folgenden Konstanten konnten  $q_{xx}$  und  $q_{zz}$  einigermaßen wiedergegeben werden:

$\bar{\gamma}_x$	$\bar{\gamma}_z$	$\bar{\gamma}_x'$	$\bar{\gamma}_z'$	$\bar{\Theta}_x$	$\bar{\Theta}_z$	$\bar{\Theta}_x'$	$\bar{\Theta}_z'$
-4,15	-0,90	+1,15	+0,88	280	350	340	380

1) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910, S. 754.

Tab. 8 gibt die damit nach (6) berechneten AK. und die beobachteten.

Tabelle 8

## Kalkspat

$t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\beta_z$ beob.	$\beta_z$ berechn.	$\beta_z$ beob.	$\beta_z$ berechn.
0	-5,56	-5,77	24,91	25,04
-20	-5,66	-5,85	24,31	24,56
-40	-5,75	-5,94	23,61	23,95
-60	-5,84	-5,96	22,83	23,13
-80	-5,99	-6,13	21,94	22,35
-100	-6,20	-6,32	20,87	21,29
-120	-6,42	-6,46	19,44	19,71
-140	-6,64	-6,71	17,68	17,91
-160	-6,84	-6,92	15,53	15,57
-180	-7,00	-7,09	12,71	12,65
-200	-6,84	-6,82	9,25	9,27
-220	-5,81	-5,41	4,78	5,67
-240	-2,20	-2,32	1,4	2,18
-250	-0,9	-0,88	0,6	0,82

Tabelle 9

## Aragonit

X				X			
$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$ beob.	$\bar{\beta}_z \cdot 10^6$		$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$ beob.	$\bar{\beta}_z \cdot 10^6$	
0 / -20	-0,1988	9,94		-120 / -140	-0,1816	9,08	
-20 / -40	,1983	9,91		-140 / -160	,1710	8,55	
-40 / -60	,1968	9,84		-160 / -172,6	,0990	7,86	
-60 / -72,5	,1210	9,68		-160 / -180	,1557	7,78	
-60 / -80	,1956	9,78		-172,6 / -195,2	,1583	7,00	
-72,5 / -100	,2033	9,57		-180 / -195,2	,1025	6,74	
-80 / -100	,1943	9,71		-191,53 / -252,83	,1987	3,24	
-100 / -120	,1864	9,32					

Y				Y			
$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta}_y \cdot 10^6$		$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta}_y \cdot 10^6$	
0 / -20	-0,3213	16,06		-100 / -120	-0,2447	12,23	
-20 / -40	,3086	15,43		-120 / -140	,2206	11,03	
-40 / -60	,2963	14,81		-140 / -160	,1894	9,47	
-60 / -76,8	,2362	14,06		-160 / -189,05	,2117	7,29	
-76,8 / -100	,3080	13,28		-191,03 / -252,84	,0852	1,38	

Z				Z			
$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta}_z \cdot 10^6$		$\Delta t$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta}_z \cdot 10^6$	
-0 / -20	-0,6546	32,73		-120 / -140	-0,4948	24,74	
-20 / -40	,6362	31,81		-140 / -160	,4429	22,14	
-40 / -60	,6183	30,91		-160 / -177	,3233	19,02	
-60 / -80	,5949	29,74		-177 / -194,7	,2732	15,44	
-80 / -100	,5689	28,44		-177 / -195,31	,2819	15,40	
-100 / -120	,5350	26,75		-193,15 / -252,84	,3672	6,15	



Wie die Tab. 8 zeigt, wird der Verlauf der linearen AK. mit den gewählten Konstanten bis zu einem gewissen Grade nach (6) richtig wiedergegeben; trotzdem ist die Darstellung wenig zufriedenstellend, weil die gewählten charakteristischen Temperaturen in keinem ersichtlichen Zusammenhang stehen mit den  $\Theta$ -Werten, die für die  $C_p$ -Darstellung<sup>1)</sup> in Betracht kommen, und weil die  $\bar{\gamma}_a$  zum Teil außergewöhnliche Größe haben.

Vermutlich verhalten sich auch Beryll, Zirkon, As und andere Stoffe, für die  $\bar{\gamma}$  nach (4) ebenfalls sehr klein ist, ähnlich wie Kalkspat. Für Beryll ist das sogar ziemlich sicher, weil schon Voigt<sup>2)</sup> dafür ein negatives  $q_{12}$  angibt.

21. *Aragonit*. [Würfel, von der Firma Steeg & Reuter geliefert und bearbeitet, optisch klar, keine wahrnehmbare Zwillingschichtbildung.] Die in den Achsenrichtungen beobachteten AK. sind in

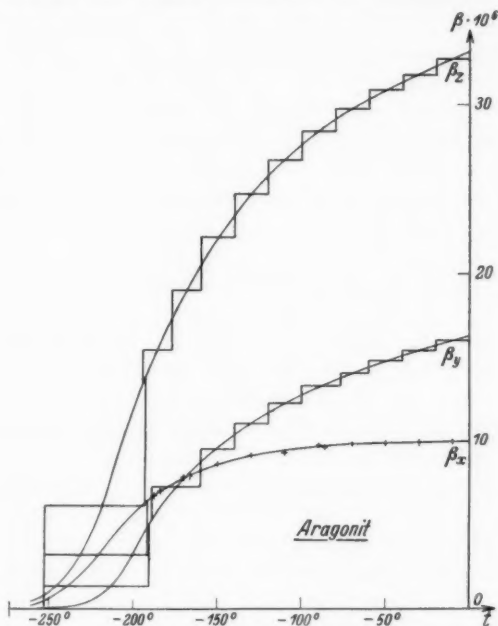


Fig. 8

Tab. 9 wiedergegeben und in Fig. 8 aufgetragen. Bei Zimmertemperatur herrscht einigermaßen Übereinstimmung mit Fizeaus Werten.

$$1) C_p (\text{Kalkspat}) = 3R \cdot C \left( \frac{180}{T} \right) + 6R \cdot H \left( \frac{370}{T} \right) + 6R \cdot H \left( \frac{1210}{T} \right).$$

$$2) \text{ W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. S. 773. Leipzig 1910.}$$

Bildet man  $\alpha = \beta_x + \beta_y + \beta_z$  und rechnet wieder mit konstantem  $\alpha$ , so erhält man folgende  $\bar{\gamma}$ -Werte<sup>1)</sup>:

$t$	0°	-50°	-100°	-150°	-200°	-220°
$\alpha \cdot 10^6$	59,43	55,46	49,92	40,18	20,95	9,75
$C_p$ in $\frac{\text{erg}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$	77,5	70,8	69,9	48,9	25,6	13,9
$\bar{\gamma}$	1,71	1,75	1,80	1,83	1,83	1,57

Bei Aragonit trifft also zu, was zu Anfang als wahrscheinlich bezeichnet wurde für alle festen Körper mit Gruppenbildung.

Unterhalb  $-200^\circ$  scheint  $\bar{\gamma}$  wieder abzufallen; das kann jedoch dadurch verursacht sein, daß  $\alpha$  hier zu klein bestimmt wurde. Außerdem ist auch die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  zu berücksichtigen.

Die thermischen Druckkoeffizienten bleiben in allen drei Richtungen stets  $> 0$ .

Da bei Aragonit die Anzahl der wählbaren Konstanten noch größer wäre als beim Kalkspat (12 statt 8), soll von einer Darstellung der linearen AK. abgesehen werden. Aus dem Verlauf der thermischen Drucke und der Größe von  $\bar{\gamma}$  folgt aber, daß die  $\bar{\gamma}_a$  — wahrscheinlich auch die  $\bar{\gamma}_a'$  — positiv und von normaler Größe zu wählen wären.

Durch Vergleich mit den für Kalkspat gewählten  $\bar{\gamma}_a$  sieht man, daß es die elastischen Frequenzen sind, welche den Hauptunterschied in der Ausdehnung von Aragonit und Kalkspat bedingen, entsprechend der Tatsache, daß beide Modifikationen dieselbe  $\text{CO}_3$ -Gruppe besitzen, nur in anderer Stellung zu den Ca-Atomen.

22. *Salmiak*. Aus der Münchener Mineraliensammlung wurden von Hrn. Prof. Gossner einige Salmiakkristalle zur Verfügung gestellt, von denen ein geeigneter in 3 kleine 1 cm lange Säulchen zerschnitten und ebenso wie die Metalle gemessen wurde.

Neben Ausdehnungsmessungen zwischen  $0^\circ$  und  $-195^\circ$  wurden hier am Umwandlungspunkt bei  $-31^\circ$  besondere Meßreihen in kleinen Intervallen von  $\frac{1}{10}^\circ$  durchgeführt. Die Beobachtung geschah teils bei Erwärmung, teils bei Abkühlung.

A. Smits und C. H. Mac Gillavry<sup>2)</sup> haben im Jahre 1933 mit einer statischen Methode  $\alpha$  am Umwandlungspunkt dilatometrisch

1)  $C_p$  nach Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**. S. 340ff. 1934:

$$C_p(\text{Aragonit}) = 3R \cdot C\left(\frac{244}{T}\right) + 6R \cdot H\left(\frac{342}{T}\right) + 6R \cdot C\left(\frac{1897}{T}\right).$$

2) A. Smits u. C. H. Mac Gillavry, Ztschr. f. phys. Chemie (A) **166**. S. 97ff. 1933.

gemessen und kommen im Gegensatz zu einem früheren Befund von Simon und Bergmann<sup>1)</sup> zu der Überzeugung, daß sich der weitaus größte Teil der Umwandlung bei einer scharf definierten Temperatur abspiele, daß aber diese „heterogene Umwandlung ... bei niedrigen Temperaturen von einer homogenen Umwandlung vorbereitet“ sei. Daß Simon und Bergmann diesen diskontinuierlichen Umsatz nicht beobachteten, erklären sie aus deren dynamischer Arbeitsweise. Weiterhin fanden Smits und Gillavry in der Ausdehnungskurve eine Hysterese; wenn man erwärmte, trat die Umwandlung bei einer um  $0,3^\circ$  höheren Temperatur ein, als wenn man abkühlte. — Die Erscheinung der

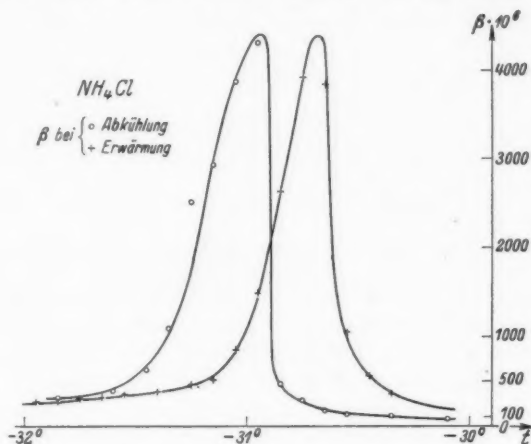


Fig. 9

Hysterese mußte Simon und Bergmann natürlich entgehen, da die Genauigkeit ihrer Temperaturmessung nur  $\pm 0,5^\circ$  betrug.

Die von uns am Umwandlungspunkt gefundenen AK. sind für das Intervall  $-32$  bis  $-30^\circ$  in Fig. 9 aufgetragen. In diesem Bereiche wurde für  $\Delta l$  eine deutliche Hysterese von derselben Breite beobachtet, wie sie die obengenannten Autoren angeben. — Fig. 10 zeigt die Hysteresisschleife für die Länge.

Man sieht jedoch aus Fig. 9, daß die Beobachtungen auf eine kontinuierliche Änderung von  $\beta$  schließen lassen.

Um sicher zu sein, daß nicht zu schnell erwärmt bzw. abgekühlt wurde und dadurch die an und für sich scharfe Umwandlung verwaschen erschien (diesen Fehler vermuten ja Smits

1) F. Simon u. R. Bergmann, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 8. S. 255 ff. 1930.

und Gillavry in der Arbeitsweise von Simon und Bergmann), wurde in der Nähe der Umwandlung die Einstelldauer der Interferenzen bei Aufheizung um  $1/10^\circ$  verfolgt.

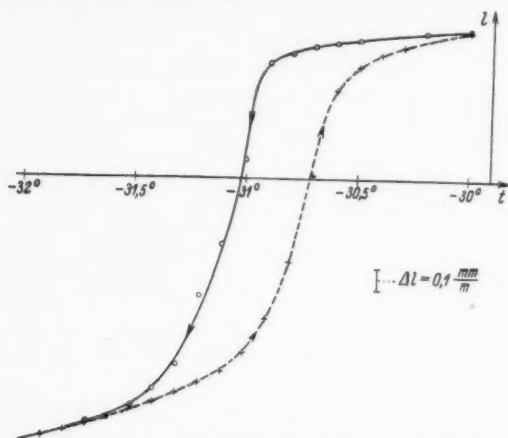


Fig. 10. Hysteresisschleife der Länge bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Fig. 11 zeigt 3 solcher Einstellungen (Erwärmungskurve) für die angegebenen Temperaturen (Endtemperatur des Intervalls).

Man muß aus Fig. 11 entnehmen, daß die Endtemperatur des Intervalls jeweils wirklich einen Haltepunkt darstellte.

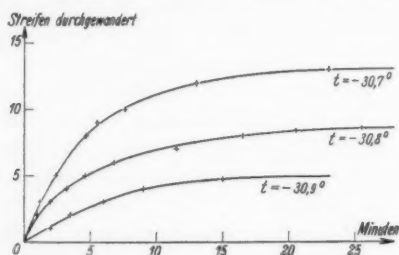


Fig. 11. Einstelldauer der Interferenzstreifen bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Die Einstellung dauerte hier länger, als in Nr. 9 angegeben ist, weil zwischen den Ablesungen der  $\text{H}_2$ -Druck in  $R$  nicht erhöht wurde.

Die Lagen der Maxima in der  $\beta$ -Kurve sind um etwa  $0,2^\circ$  nach tieferen Temperaturen verschoben gegenüber den von Smits und Gillavry beobachteten Umwandlungspunkten bei  $-30,5^\circ$  und  $-30,8^\circ$ .

Es ist schwierig zu entscheiden, welcher Befund dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tatsächlich gerecht wird. Für unsere Resultate sprechen die bisherigen Erfahrungen<sup>1)</sup> und die Tatsache, daß es stets besser ist, die Beobachtungen an Einkristallen durchzuführen. Andererseits konnten wir aber unser Material nicht reinigen, so daß die Widersprüche zu den Ergebnissen von Smits und Gillavry vielleicht durch Verunreinigungen unseres Kristalls erklärt werden könnten.

Tab. 10 gibt schließlich noch die AK. zwischen  $-195^\circ$  und  $0^\circ$  in größeren Intervallen an.

Tabelle 10  
Salmiak

$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$	$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$	$\Delta l$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$
0 / - 20	- 0,5381	26,90	- 100 / - 120	- 0,2471	12,35
- 20 / - 40	- 3,3294	166,47	- 120 / - 140	- 0,1999	9,90
- 40 / - 60	- 0,9905	49,52	- 140 / - 160	- 0,1697	8,48
- 60 / - 70,05	- 0,2881	28,65	- 160 / - 183,4 <sub>2</sub>	- 0,1760	7,51
- 70,05 / - 100	- 0,5582	18,64	- 183,4 <sub>2</sub> / - 195,55	- 0,0794	6,54

Wie man sieht, ist bis zu tiefer Temperatur ein anomaler Anteil in  $\beta$  enthalten, dagegen klingt dieser oberhalb des Umwandlungspunktes schneller ab.

#### Zusammenfassung

23. a) Es wird ein Metallthermostat beschrieben, der es erlaubt, das bei Ausdehnungsmessungen nach der Interferenzmethode (Fizeau) allgemein verwendete Quarzringsystem auf beliebiger Temperatur zwischen  $0^\circ$  und  $-195^\circ$  bis auf etwa  $\pm 0,01^\circ$  konstant zu halten.

b) Für Substanzen, die sich nicht schleifen lassen oder die nicht in den nötigen Dimensionen vorliegen, um nach der bisher üblichen Methode gemessen zu werden, wird ein abgeänderter Interferenzaufbau angegeben, der Absolut- und Relativmessungen zuläßt.

c) Die AK. der Metalle Eisen, Nickel und Kupfer werden zwischen  $0^\circ$  und flüssiger Luft in kleinen Intervallen bestimmt und die von Simon und Bergmann angegebenen Anomalien nicht gefunden. Es herrscht vielmehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

d) Zinkblende wird bis  $-253^\circ$  untersucht und dabei in tiefer Temperatur ein negativer  $\bar{\beta}$ -Wert beobachtet. Das zwingt zur Annahme komplizierterer Potentialverteilung, als man sie gewöhnlich durch den Ansatz der Potenzkraftgesetze annähert. — Rein formal

1) Vgl. A. Smits u. G. H. Mac Gillavry am Schluß ihrer Arbeit.

läßt sich der AK. mit den aus  $C_v$  ermittelten  $\Theta$ -Werten angenähert darstellen.

e) Der AK. von LiF läßt sich für mittlere Temperaturen durch die von Grüneisen für reguläre einatomige Kristalle abgeleitete Formel wiedergeben, wenn darin für  $C_v$  die vor kurzem von Clusius und Goldmann bestimmten Werte verwandt werden. In tiefer Temperatur ergeben sich größere Differenzen; vielleicht stehen sie im Zusammenhang mit dem von Clusius und Goldmann gefundenen Versagen von Debyes  $T^3$ -Gesetz für  $C_v$ .

f) Aus Beobachtungen an Kalkspat und Aragonit geht hervor, daß das verschieden große  $\bar{\gamma}$  bei  $+20^\circ\text{C}$  eine vollkommen andersartige Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen vom äußeren Druck für beide Substanzen zum Ausdruck bringt. Aragonit nähert sich mit sinkender Temperatur dem Zustand einatomiger Festkörper; Kalkspat tut das nicht; er zeigt z. B. unterhalb  $-172^\circ\text{C}$  negative Volumenausdehnung. — Unter vereinfachenden Annahmen wird eine formale Darstellung der linearen AK. für Kalkspat gegeben.

g) Die Ausdehnung dreier Salmiakkristalle wird zwischen  $0^\circ$  und  $-195^\circ$  gemessen und dabei dem Umwandlungspunkt bei etwa  $-31^\circ$  besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Das Verhalten von  $\beta$  läßt auf eine homogene Umwandlung schließen.

Herrn Geheimrat Grüneisen danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse an ihrem Fortgang, Herrn Prof. Eucken für die Möglichkeit, in Göttingen Messungen mit flüssigem  $\text{H}_2$  ausführen zu können, den Herren Dozenten Dr. Kneser und Dr. Bartholomé (Göttingen) für Ratschläge beim Experimentieren, den Herren Professoren Weigel, v. Philipsborn und Gossner für Unterstützung bei der Materialbeschaffung, der Phys. Techn. Reichsanstalt Abt. III für die Ausleihung des Quarzringsystems und der Helmholtzgesellschaft für die Herrn Prof. Grüneisen bewilligten Geldmittel.

Marburg/L., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. Februar 1936)